

No.7

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-527102

(P2001-527102A)

(43)公表日 平成13年12月25日 (2001.12.25)

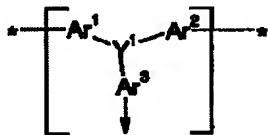
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	2 H 0 6 8
73/02		73/02	3 K 0 0 7
75/00		75/00	4 J 0 3 0
79/00		79/00	4 J 0 4 3
79/02		79/02	
		審査請求 未請求 領域審査請求 有 (全 140 頁)	最終頁に統く
(21)出願番号	特願2000-525471(P2000-525471)	(71)出願人	アベシア・リミテッド イギリス国マン彻スター エム9・8ズ イーエス、ブラックリー、ヘクサゴン・ハウス
(86) (22)出願日	平成10年12月16日(1998.12.16)	(72)発明者	アレン、ジョアン・ヴィクトリア イギリス国マン彻スター エム9・8ズ イーエス、ブラックリー、ピー・オー・ボックス42、ヘクサゴン・ハウス
(85)翻訳文提出日	平成12年6月19日(2000.6.19)	(72)発明者	ファーガス、ジュリー イギリス国マン彻スター エム9・8ズ イーエス、ブラックリー、ピー・オー・ボックス42、ヘクサゴン・ハウス
(86)国際出願番号	P C T / G B 9 8 / 0 3 6 8 5	(74)代理人	弁理士 社本一夫(外5名) 最終頁に統く
(87)国際公開番号	W O 9 9 / 3 2 5 3 7		
(87)国際公開日	平成11年7月1日(1999.7.1)		
(31)優先権主張番号	9 7 2 6 8 1 0 . 6		
(32)優先日	平成9年12月19日(1997.12.19)		
(33)優先権主張国	イギリス(G B)		

(54)【発明の名称】 化合物、組成物及び使用

(57)【要約】

少なくとも一つの反復単位を含み、前記反復単位又は(二つ以上の場合)各反復単位は、実質的に、式1:

【化1】



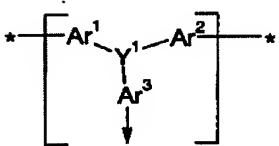
式1

[式中、Y¹は、異なる反復単位にある場合独立して、N、P、S、As及び/S又はSe、好ましくはNを表し;Ar¹及びAr²は、同じ又は異なってよいが、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基及び/又は少なくとも1個の他の任意の置換基によって置換されていてもよい多価(好ましくは二価)芳香族基(好ましくは単核であるが場合により多核)を表す]の部分からなり、少なくとも1個の末端基が、ポリマーの中でポリマー鎖末端に位置するAr¹、Ar²及び場合によりAr³基に結合している結果、ポリマー鎖がキャップされて更なるポリマーの成長が防止されており、少なくとも1個の末端基は、前記高分子材料を形成するための重合において、その分子量を制御するために使用される少なくとも一つのエンドキャッピング剤から誘導される高分子材料について記載する。そのようなポリマーを含む電荷輸送材料は、(とりわけ)電子複写装置及びエレクトロルミネセントデバイスに有用である。エンドキャッピング剤を用いてポリマーの分子量を制御することによるこれらのポリマーの製造法についても記載する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの反復単位を含む高分子材料であつて、前記反復単位又は（二つ以上の場合）各反復単位は、実質的に、式1：

【化1】



式1

[式中、

Y^1 は、異なる反復単位にある場合独立して、N、P、S、As及び／又はSeを表し；

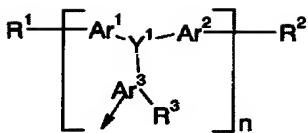
A_r^1 及び A_r^2 は、同じ又は異なつてよいが、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基及び／又は少なくとも1個の他の任意の置換基によって置換されていてもよい多価（好ましくは二価）芳香族基（好ましくは单核であるが場合により多核）を表し；そして

A_r^3 は、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基及び／又は少なくとも1個の他の任意の置換基によって置換されていてもよい一価又は多価（好ましくは二価）芳香族基（好ましくは单核であるが場合により多核）を表す]の部分からなり、

少なくとも1個の末端基が、ポリマーの中でポリマー鎖末端に位置する A_r^1 、 A_r^2 及び場合により A_r^3 基に結合している結果、ポリマー鎖がキャップされて更なるポリマーの成長が防止されており、少なくとも1個の末端基は、前記高分子材料を形成するための重合において、その分子量を制御するために使用される少なくとも一つのエンドキャッピング剤から誘導される、高分子材料。

【請求項2】 式2：

【化2】



式2

[式中、Ar¹、Ar²、Ar³及びY¹は、それぞれの場合において独立して、請求項1に記載の基及び／又は原子を表し；

nは、3～約500の整数を表し；

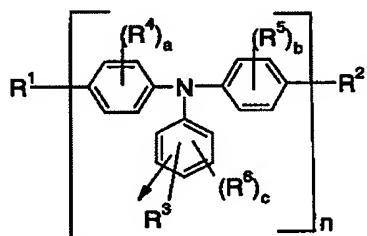
R¹、R²及びR³は、独立して、本明細書中に記載の末端基を表し、R³は、Ar³が別の反復単位に結合していない場合にのみ存在する]によって表される物質を含む、請求項1に記載の高分子材料。

【請求項3】 Ar¹、Ar²及びAr³が、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよい、芳香族部分を含むヘテロサイクリック及び／又はベンゼノイド環を含む、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

【請求項4】 Ar¹、Ar²及びAr³が、異なる反復単位にある場合独立して、二価の芳香族C₆₋₁₀ヒドロカルビルを含む、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

【請求項5】 式3：

【化3】



式3

[式中、R¹、R²、R³及びnは、異なる反復単位にある場合独立して、本明細書中に記載の基又は数値を表し、R³は、それが結合している環自体が別の反復単位に結合していない場合にのみ存在し；

a 及び b は、それぞれの場合において独立して、0 又は 1 ~ 4 の整数を表し；
 c は、それぞれの場合において独立して、0 又は 1 ~ d の整数（ここで、d は 6
 マイナス芳香族基の原子価）、好ましくは 0 ~ 5 を表し；
 n は、4 ~ 約 200 の整数を表し；そして、
 R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれの場合において独立して、置換されていてもよい
 C₁₋₁₅アルキル及び／又は少なくとも 1 個の任意の置換基を表す] によって表さ
 れる物質を含む、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

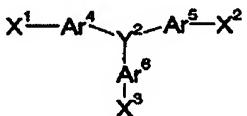
【請求項 6】 末端基が、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも
 1 個の置換されていてもよい C₁₋₄₀ヒドロカルビル基を含み、前記ヒドロカルビ
 ル基のそれは、重合条件下で鎖の伸長も架橋も実質的に受けることができな
 い、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

【請求項 7】 末端基が、異なる反復単位にある場合独立して、C₁₋₃₀アル
 キル、C₆₋₃₆アリール及びC₇₋₃₆アラルキルから選ばれる少なくとも 1 個の基を
 含み、これらの基のそれは、重合条件下で鎖の伸長も架橋も実質的に受ける
 ことができない、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

【請求項 8】 エンドキャップされた高分子材料の製造法によって得ること
 が可能な高分子材料であって、前記製造法は、

a) 式4：

【化4】



式4

[式中、

Y²は、独立して、N及び／又はNと等電子の原子及び／又は基を表し；
 Ar⁴、Ar⁵及びAr⁶は、同じ又は異なってよいが、それ各自立して、重合
 条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応しない置換基によって置換されていて
 もよい、少なくとも 1 個の单核又は多核芳香族基を表し；
 X¹及びX²は、同じ又は異なってよいが、それ各自立して脱離基を表し、前記

脱離基は、重合条件下で、それらが結合している芳香族基とそれらに連結していない芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能にし（これにより、鎖の伸長及び場合により別の又は各ポリマー前駆体との任意の架橋結合が提供される）；そして

X^3 は、独立してH、カップリングに対して不活性の別の基、又は脱離基を表し、前記脱離基は、重合条件下で、それが結合している芳香族基とそれに連結していない芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能にし（これにより、鎖の伸長及び場合により別の又は各ポリマー前駆体との任意の架橋結合が提供される）]の少なくとも1個のポリマー前駆体（好ましくは少なくとも1個のモノマー）の重合を実施し；次いで、

b) 式5：

【化5】

T-X⁴
式5

[式中、

Tは、重合条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応しない少なくとも1個の置換基によって置換されていてもよいカルビル誘導ラジカル、好ましくはC₁₋₄₀ヒドロカルビル及び／又はC₅₋₄₀アリールを表し；

X⁴は、重合条件下で、Tと成長中のポリマー上の芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能とし、その結果鎖をエンドキャップして連鎖停止を提供する、式5の化合物における少なくとも1個の基を表す]のエンドキャッピング剤を、実質的に重合を減ずるに足る量添加する（場合によりエンドキャッピング剤は過剰に添加する）；

ステップを含む、前記請求項のいずれかに記載の高分子材料。

【請求項9】 請求項8に記載の製造法によって得られる高分子材料。

【請求項10】 本明細書中の実施例1～32に関連して本明細書中に実質的に記載の高分子材料。

【請求項11】 不活性希釈剤、場合により実質的に電子複写的に不活性、及び、場合により実質的に純粋な形態で、少なくとも1個の前記請求項のいずれ

かに記載の高分子材料を含む組成物。

【請求項12】 希釀剤が、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ビニルポリマー、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、それらの共重合体及びこれらの混合物の少なくとも一つから選ばれる、請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 希釀樹脂のT_gの約50℃以内のT_gを有する、請求項11又は12に記載の組成物。

【請求項14】 請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料を、全量で組成物の全質量の約8%～約100%含む、請求項11～13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 少なくとも一つの高分子材料を、全量で組成物の全質量の約10%～約75%含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 少なくとも一つの高分子材料を、全量で組成物の全質量の約15%～約50%含む、請求項14又は15に記載の組成物。

【請求項17】 請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料を含む組成物であって、前記組成物は、実質的に本明細書中に記載のとおりであり、及び／又は本明細書中の実施例1～32、本明細書中の表1～16及び／又は図1～5のいずれかに関連して本明細書中に記載の特性を示す組成物。

【請求項18】 請求項11～17のいずれかに記載の組成物、及び／又は請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料を含む装置用の装置及び／又は部品。

【請求項19】 少なくとも一つの、電子複写装置、電子複写装置用光導電部材、電子複写装置用部品、及び／又は電子複写装置と共に使用される及び／又は電子複写装置内で使用される消耗品を含む、請求項18に記載の装置及び／又は部品。

【請求項20】 装置が、写真複写機、プリンタ（場合によりレーザープリンタ）、ファクシミリ機、スキャナ、及びコピー、ファクシミリ及び／又はスキャナ用多目的装置の少なくとも一つから選ばれる、請求項19に記載の装置、光導電体、部品及び／又は消耗品。

【請求項21】 少なくとも一つの感光ドラム及び／又は感光ベルトを含む、請求項19又は20に記載の装置、光導電体、部品及び／又は消耗品。

【請求項22】 少なくとも一つの以下の装置から選ばれ、及び／又は少なくとも一つの以下の用途に使用しうる装置及び／又は部品であって、前記装置及び用途が：

エレクトロルミネセントデバイス、有機発光デバイス（OLED）；半導体デバイス；光導電ダイオード；発光ダイオード（LED）；金属一半導体接合；p-n接合ダイオード；太陽電池及び／又はバッテリー；光起電力デバイス；光検出器、光学センサ；光変換器；バイポーラー接合トランジスタ（BJT）、ヘテロ接合バイポーラートランジスタ及び／又は他のスイッチングトランジスタ；電界効果トランジスタ（FET）；電荷輸送デバイス；レーザー；p-n-p-nスイッチングデバイス；光学活性ELデバイス；薄膜トランジスタ（TFT）；有機放射検出器；赤外発光体；可変出力波長用チューナブルマイクロキャビティ；テレコミュニケーション用デバイス及び／又は用途；光コンピュータデバイス；光メモリデバイス；一般設計の検出器及び／又はセンサ；化学検出器；以下の特性：高分子導電性、高分子光導電性、ポリマー全体の実質的共役性、高分子半導性、高キャリア移動度、バインダとの適合性、改良溶解度、非ドープの高耐久性及び／又は高抵抗性、の少なくとも一つを示す高分子材料を必要とする任意の装置及び／又は用途；

及び同一装置及び／又は部品内におけるそれらの任意の適切な組合せである、請求項18に記載の装置及び／又は部品

【請求項23】 請求項8に記載のステップを含む、高分子材料の製造法。

【請求項24】 請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料を不活性希釈剤と混合することによる、請求項11～17のいずれかに記載の組成物の製造法。

【請求項25】 基板を、請求項11～17のいずれかに記載の組成物、及び／又は請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料で被覆することを含む、電荷輸送層（CTL）の製造法。

【請求項26】 請求項11～17のいずれかに記載の組成物、及び／又は

請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料を含む少なくとも一つの電荷輸送層（CTL）を基板上に形成するステップを含む、請求項18～22のいずれかに記載の装置及び／又は部品の製造法。

【請求項27】 電荷輸送材料として、請求項11～17のいずれかに記載の組成物、及び／又は請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料の使用。

【請求項28】 請求項18～22に記載の装置及び／又は部品の製造における、請求項11～17に記載の組成物、及び／又は請求項1～10に記載の少なくとも一つの高分子材料の使用。

【請求項29】 電荷輸送、及び／又は電子複写性能及び／又はエレクトロルミネセント性能改良の目的で、請求項18～22のいずれかに記載の装置及び／又は部品に、請求項11～17のいずれかに記載の組成物、及び／又は請求項1～10のいずれかに記載の少なくとも一つの高分子材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、電荷輸送材料として有用であり得るある種の高分子材料、及びそれを含有する組成物に関する。本発明はまた、これらのポリマーの製造法、及び電子複写装置及びエレクトロルミネセントデバイスのような装置におけるそれらの使用にも関する。

【0002】

本発明のポリマーは、電子複写の分野で特に有用であり得る。電子複写は、画像を、電気及び入射放射線、通常電磁放射線、より通常的には可視光線の手段によって複写する任意のプロセスのことである。電子複写には、写真複写及びレーザー印刷技術を包摂する電子写真の技術が含まれる。通常、写真複写機及びレーザープリンタの両方とも、暗中でまず光導電部材を帯電させる（例えば、コロナ放電を通じて高電圧を印加することにより）。次に、帯電した光導電部材（例えばドラム又はベルト）を放射線（例えば光）に部分露光することにより、帯電状態の静電潜像が生成する。放射線は、露光領域の電荷を中和する。光源は、照射された画像からの反射光（写真複写）、又は通常コンピュータからの指示下で光導電部材をスキャンするレーザー（レーザー印刷）からのいずれかであり得る。潜像が帯電状態で生成すると、これがトナーで現像され、トナーが基板（例えば紙）上に転写され、次いで定着されて（例えば熱によって）、可視画像が得られる。

【0003】

光導電部材は、通常、光導電体（例えば有機感光体〔“O P C”〕）を含むが、これは二つの異なる機能を果たさねばならない。すなわち、入射放射線への露光で電荷を発生させ；光発生した電荷を表面に輸送するという機能である。光導電部材の非露光領域は、電荷を保持し、潜像を形成する。これら二つの各プロセス用には異なる材料を使用し、光誘導電荷を発生させる能力（電荷発生材料又は“C G M s”）又は電荷を輸送する能力（電荷輸送材料又は“C T M s”）を別個に最適化した材料を開発するのが普通である。本発明の一態様は、C T M sの領域の改良に関する。

[0 0 0 4]

光導電体は、単層として、又は複数の層、例えばCGMを含む少なくとも一つの電荷発生層（“CGL”）及びCTMを含む少なくとも一つの電荷輸送層（“CTL”）から作成される。

[0 0 0 5]

理想的な光導電体は、材料が暗中で迅速に高値に帯電し、暗中で電荷を保持し（すなわち暗減衰を示さない）、低強度の照射への露光で迅速な全放電を示すというものであろう。光導電体の帯電一放電サイクルに要する時間は、静電潜像が生成しうる最大速度を制限する。改良された電気特性を有する光導電材料は、印刷及び複写速度を上げることが可能である。

[0006]

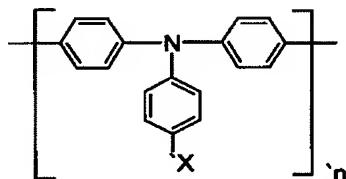
本発明は、トリアリールアミンの反復単位を含み得る、また電荷輸送材料として改良された特性を提供できる、ある種の高分子材料に関する。トリアリールアミン類は周知の小分子 C T M s である。トリアリールアミン部分及び／又は反復単位を含むある種の大分子化合物及び高分子材料も先行技術においては公知で、以下に説明するとおりである。

【0007】

DE 3 6 1 0 6 4 9 (BASF) は、式：

[0008]

【化6】



[0009]

[式中、'nは1～100、'XはH又はBrである]のポリマーを開示している。これらのポリマーは、トリー及び／又はジーブロモトリフェニルアミンモノマーのウルマンカップリングによって製造される。エンドキャップはなされていない。

い（すなわち、エンドキャッピング材料で積極的に処理して重合中に鎖の分子量を制御することをしていない）。この引例では、化学的（例えばトリス-p-ブロモフェニルアミニウムヘキサクロロアンチモネートを用いて）、又は電気化学的（例えば導電性塩アニオンを用いた陽極酸化）にドープした場合につき、これらのポリマーが有効な導電体として使用されることが示唆されているにすぎない。これは、特にこの使用分野が当該特許に記述されていないため、当該文書の読者に、ドープしないトリアリールアミンポリマーを電子複写におけるCTMsとして使用するのをためらわせる。当該文書は、重合中にこれらのポリマーの特性を制御することが望ましいであろうことも、それをどのように達成するのかも示唆していない。

【0010】

EP0669654-A (T o y o I n k) (=米国特許第5, 681, 664号) は、正孔輸送材料を開示している。これは、次式：

【0011】

【化7】



【0012】

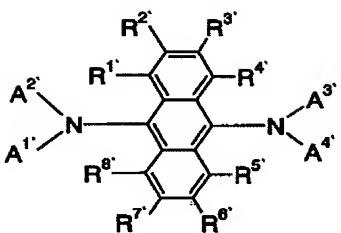
の共重合体で、式中A''は、トリアリールアミンであり得る芳香族アミン部分、B''は、ヘテロ原子を含んでいてもよいC₄₋₇アリサイクリック部分である。当該文書は、これらのポリマーが有効な正孔輸送材料であるためにはアリサイクリック部分B''が必要であると説いているので、当該文書の読者はこの部分を持たないポリマーをCTMsとして使用するのを思いとどまることになろう。これらのポリマーは意図的にエンドキャップをしていない。

【0013】

EP0765106-A (T o y o I n k) は、式：

【0014】

【化8】



【0015】

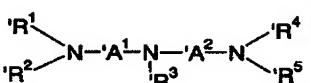
の発光化合物を開示している。式中、 $A^1 \sim A^4$ のそれぞれは、6～16個の炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基で、 $R^1 \sim R^8$ のそれぞれは、独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基、置換もしくは非置換アリール基、又は置換もしくは非置換アミノ基であるが、ただし隣接する置換基はアリール環を形成しうる。これらの化合物はポリマーではなく、当該文書からはポリマーをCTMsとして使用することについての示唆は得られない。

【0016】

EP0827367-A (Xerox) は、式：

【0017】

【化9】



【0018】

の多核アミン類の、エレクトロルミネセント(EL)デバイスにおける使用を開示している。式中、「 $R^1 \sim R^5$ 」はアリール基、「 A^1 及び「 A^2 」はビアリール基である。これらの化合物は、重合によってではなく直接合成（例えばウルマンカップリング）によって製造される单分散分子である。これらの化合物はポリマーではない。実際、当該特許は、高分子CTMsは上記化合物に比べて不都合であると明言している。その理由は、Xeroxの説明によれば、これらの化合物はポリマーとは異なって、蒸着によってCTLを製造するのに使用できるからである（2ページ29～31行参照）。

【0019】

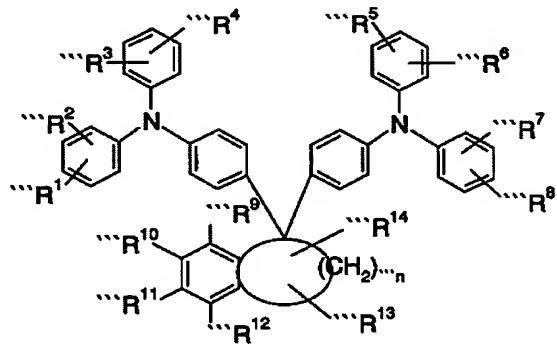
特開平8-040995、040996及び040997（すべてToyō Ink）は、連番号の公開特許であるが、いずれもトリフェニルアミン残基を含むある種の化合物を開示している。この化合物は、OLEDs及びエレクトロフォトセンサに有用性を有すると書かれている。これらのトリアリールアミン誘導体は分子化合物で、エンドキャップされた高分子材料ではない。

【0020】

特開平8-259936（Toyō Ink）は、正孔輸送材料（電子写真及びOLEDs用）について記述している。これは、式：

【0021】

【化10】



【0022】

の化合物で、式中、'’’ R¹～'’’ R¹⁴は、H、ハロゲン、場合により置換されているアルキル、場合により置換されているアルコキシ、場合により置換されているチオアルコキシ、シアノ、アミノ、モノー又はジー置換アミノ、ヒドロキシ、メルカプト、場合により置換されているアリールオキシ、場合により置換されているアリールチオ、場合により置換されている炭素環式芳香環基、場合により置換されているヘテロ環式芳香環基、場合により置換されているヘテロ環基で、隣接する置換基が、場合により、置換されていてもよい脂環式環、置換されていてもよい炭素環式芳香環、置換されていてもよいヘテロ環式芳香環、置換されてもよいヘテロ環式環を形成する。'’’ nは2～7である。これらの分子は、飽和アリサイクリック部分又はヘテロサイクリック部分を含有し、ポリマーでなく

、エンドキャップされていない。

【0023】

米国特許第3, 265, 496号(Eastman Kodak)は、電子写真における光導電体としての有用性を有する、トリアリールアミン反復単位を含むドープした線状ポリマーを開示している。ここでは、該ポリマーはCGM及びCTMの両方の機能を果たすようである。これは、ドープしない線状ポリマーを(異なる)CGMと共に別個のCTMとして使用することからは離れた教えである。開示されたポリマーはエンドキャップされていないポリマーで、重合を制御するのが望ましいであろうことも、これを如何に達成するかも示されていない。

【0024】

米国特許第4, 322, 487号(Eastman Kodak);及びリサーチディスクロージャー19014(1980年2月)は、電気泳動式画像形成に使用する粒子を開示している。該粒子は、高分子バインダ中に着色剤を含み、高分子バインダがさらにトリアリールアミン反復単位(アリール基は置換していてもよい)を含む。これらのポリマーはエンドキャップされておらず、CTMsとして使用されていない。

【0025】

米国特許第4, 565, 860号(Nissan)は、-[N(p-Ph)₃]-反復単位(Phはパラフェニレン又はフェニレニルを意味する)を含むポリマーを開示している。該ポリマーはエンドキャップされておらず、有効な導電体となるために電子受容体でドープされている。これは、ドープしない又はエンドキャップされているトリアリールアミンポリマーをCTMsとして使用することからは離れた教えである。

【0026】

米国特許第4, 741, 603号(Nissan)は、エレクトロクロミックミラーの活性成分として使用される共役トリフェニルアミンポリマーを開示している。これらのポリマーはエンドキャップされておらず、CTMsとして使用するために設計されていない。

【0027】

米国特許第4, 801, 195号(Nissan)は、ある種のトリフェニルアミンポリマーを含むエレクトロクロミックセルを開示している。これらのポリマーはエンドキャップされておらず、これもCTMsとして使用するために設計されていない。

【0028】

米国特許第5, 476, 740号(Xerox)は、CGMs及びCTMsを含む特定のOPCデバイスについて記述している。掲載されている4種類の好適なCTMの一つは(カラム6、66行)、“ポリトリアリールアミン類”である。どのトリアリールアミンポリマーが意味されているのかについて、これ以上の詳細は記載されていない。エンドキャップされたトリアリールアミンポリマーは開示されていない。

【0029】

米国特許第5, 677, 096号(Ricoh)は、TiOPcをCGMとして用いたOPCの特定の製造に関する。このOPCに利用可能として掲載されている26種類のCTMsの一つは(カラム10、12~27行参照)、“トリアリールアミン誘導体類”である。トリアリールアミンCTMsに対するこの一般的参照は、エンドキャップされたトリアリールアミンポリマー製造に何らかの動機づけとなるものである。

【0030】

WO97-33193(Dow Chemical Co.)は、有機発光材料(OLEM)に有用性を有するある種の架橋可能及び鎖伸長可能ポリアリールポリアミン類を開示している。当該文書に開示されたポリマーは共重合体で、記述された架橋可能性と鎖伸長特性は、ヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、ビニルベンゾキシル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル、芳香族基上の隣接する原子に結合したシクロブテン、及びトリアルキルシロキシから選ばれる少なくとも一つの反応性基を含むことによって達成される。Dowの主張によれば、ポリマーがOLEM用の良好なCTMとなるために必要とされる特性は、電

子複写用のCTMに要求される特性とは異なる（1ページ、14～29行参照）

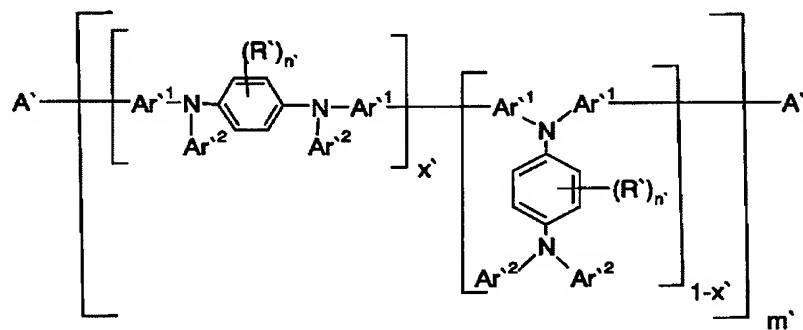
。この引例中には、エンドキャッピング剤を用いて分子量を制御するポリマーの製造法は開示されておらず、そうすることが好都合であろうということも記載されていない。

【0031】

WO98-06773 (Dow Chemical Co.) は、OLEMsに有用性を有するある種のポリアリールポリアミン類を開示している。該ポリマーは、式：

【0032】

【化11】



【0033】

を有し、式中：

R'は、各場合に独立して、C₁₋₂₄ヒドロカルビル、C₁₋₂₄ヒドロカルボキシ、C₁₋₂₄ヒドロカルビルチオオキシ、又はC₁₋₂₄ヒドロカルビルカルボキシルであり；

Ar'¹及びAr'²は、各場合に独立して、場合によりC₁₋₁₂ヒドロカルビル、C₁₋₁₂ヒドロカルビルオキシ、C₁₋₁₂ヒドロカルビルチオオキシ、又はC₁₋₁₂ヒドロカルビルカルボキシルで置換されているC₆₋₁₈アリール部分であり；

A'は、各場合に独立して、水素又はハロゲンであり；

x'は、各場合に独立して、0～1の正数（positive number）であり；

n'は、各場合に独立して、0～4の自然数（whole number）であり；

m'は、5～1000の数である。

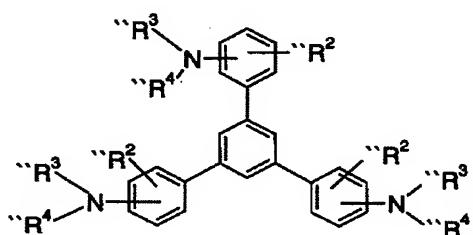
これらのポリマーは、H又はハロであるA'基で終わっており；ジアミン反復単位を含み；エンドキャップされていない。これらのポリマーの製造に用いられる重合法は、その多分散性の制御が容易でない（すなわち、m'の入る数範囲が広い）。従つて、これらのポリマーの特性を最適化するのは困難である。前述の引例の場合と同様に、Dowは、OLEMs用に設計されたCTMsは、電子複写用CTMsとして必ずしも良好でないと論じている（1ページ、10~20行参照）。

【0034】

WO98/02018 (Bayer) は、CTMとして式：

【0035】

【化12】



【0036】

[式中、' R²は、H、場合により置換されているアルキル、又はハロゲンであり；' R³及び／又は' R⁴は、（とりわけ）場合により置換されているアリールであり得る] の化合物を含むOLEMデバイスの特定の製造を開示している。これらの大分子は、中央のベンゼン環に結合した3個のトリアリールアミン単位（例えば3個のトリフェニルアミン）を含む。これらの化合物はポリマーではなく、単分散で、意図的なエンドキャッピング基を含まない。これらは重合ではなく直接的な化学合成によって製造される。

【0037】

Synthetic Metals, 1991, Vol. 40, 231-238ページ (Nissan) は、-[N(p-Ph)₃]-反復単位を含むある種のポリマーの合成法を開示している。このポリマーは、ヨウ素でドープすると導電体、ドープしなければ絶縁体と記述されている。これらはエンドキャップされ

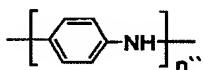
ていない。

【0038】

Makromol. Chem., 1992, Vol. 193, 909-919 ページ, "The higher homologues of triphenylamine: model compounds for poly(N-phenyl-1,4-phenyleneamine)" は、式：

【0039】

【化13】

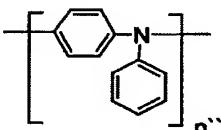


【0040】

及び、式：

【0041】

【化14】



【0042】

の化合物を開示している。ポリ(N-フェニル-1,4-フェニレンアミン)、その二量体、三量体、及び四量体の製造法が記述されている。これらの化合物は単分散で、4反復単位までの小分子オリゴマーで、エンドキャップされていない。これらは重合ではなく逐次合成によって製造される。

【0043】

Chem. Commun., 1997, 2063ページ (Tanakara) 及び Chemistry & Industry, 17 Nov. 1997, 914ページは、いずれもある種の分枝プロモ含有トリフェニルアミンポリマーが有用なCTMsであり得ることを開示している。Tanakaraは、この製造法の不都合は分子量が制御されないことであると述べている。これらのポリマーはエ

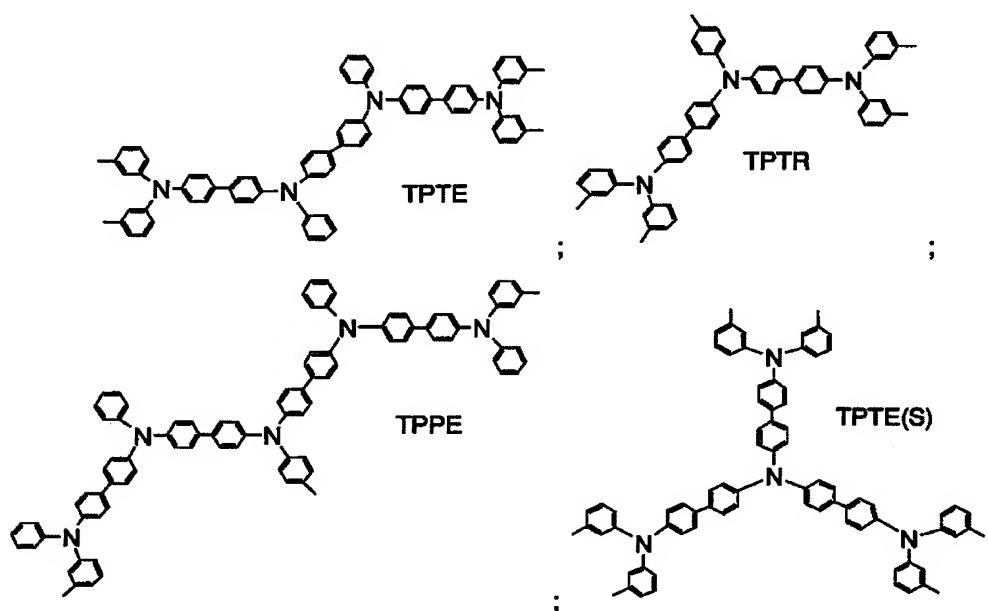
ンドキャップされていない。

【0044】

Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1997, Vol. 38 (1), 388-389ページ; Chem. Commun., 1996, 2175-2176ページ; 及び Appl. Inst. Phys. 14 April 1997, Vol. 70 (15), 1929-1931ページ (すべてToyota) は、エレクトロルミネセントデバイスに使用する分子正孔輸送材料を開示している。この材料は、次式:

【0045】

【化15】



【0046】

を有する。これらの分子は、各分子を化学的に純粋な単分散形態で製造する高価な多段化学合成を通じて直接製造される。これらの分子は末端基でエンドキャップされておらず、また重合によって製造されていないので、そうする理由もなかろう。これらの材料は単分散で、单一分子量の分子で構成される。このことは、重合法によって製造された、鎖長が様々で分子量の分布した異なる高分子種の混合物を含む多分散高分子材料とは非常に異なる。多分散ポリマーの分子量はバル

クポリマーの平均値として計算されよう。

【0047】

Kocheleva, Tameevらによる論文 (resp. Karpov Inst. of Phys. Chem及びA. N. Frumkin Inst. of Electrochem. of Rus. Acad. Sci. より) は、IS&T NIP 14の会報に含められた。すなわち、1998年International Conference on Digital Printing Techniques, 1998年10月18~23日, 表題“Catalytic dehalogenation polymerisation of 4, 4'-dihalogentriphenylamines in the presence of a nickel complex”(528~531ページ)である。この論文は、ニッケルで促進された4, 4'ージハロゲントリフェニルアミンの脱ハロゲン重合によって合成された、4~10反復単位を含むトリフェニルアミンオリゴマーを開示している。これらの材料はエンドキャップされておらず、エンドキャッピング剤を使用して製造されてもいいない。

これらは、他の点では従来どおりの二層フォトレセプタにおけるCTMとして試験された。当該論文は次のように表明している（以下の表1参照）：

“オリゴマーTPAの電子写真特性は、分子量の増加と共に改善される。従つて、PTPA-3の感光度は、DEH及びTPDのそれにほとんど匹敵する。”

(530ページ、カラム2、1~4行一下線は追加)。

さらに、該論文は、TPAオリゴマーは：

“ドープしたポリカーボネート・・・DEH及びTPDのそれに匹敵する電子写真特性・・・を示した。”(531ページ、カラム1、16~18行一下線は追加)と述べている。この論文で得られた結果は表1(カラム2、530ページ)に示されている。それを以下に示す。

【0048】

【表1】

[CTM]	M_w	感光度, $S (lx \times s)^{-1}$
PTPA-1	1154	2.9
PTPA-2	1680	2.9
PTPA-3	2300	3.5
DEH	-	3.3
TPD	-	2.9

【0049】

DEHは、4-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾンである。TPDは、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンである。DEHもTPDも周知の小分子CTMsである。PTPA-1、PTPA-2及びPTPA-3は、各種の非エンドキャップトリアリールアミンオリゴマーのCTMsで、当該論文に記載されているように、ニッケルで促進された4,4'-ジハロゲントリフェニルアミンの脱ハロゲン重合によって製造された。試験された光導電体は、従来の二層構造(CGL上にCTL)のものであった。同じポリマーバインダ($M_w = 30,000$)からなるCTLは、各場合において上掲のCTMsの一つでCTLバインダとの重量比1:1でドープした。各試験に使用されたCGLは、ポリビニルブチラールバインダ中に分散したTiOpcとそれぞれ2:1の比であった。これらの結果から、当該論文に記載されたように製造されたオリゴマーのCTMs(エンドキャッピング無し)は、同じ濃度で試験した場合、周知の小分子CTMs(例えば小分子トリアリールアミンのTPD)にかろうじて匹敵しうる感光度を示すことがわかる。当該論文には、開示されたオリゴマーをどのように変性すれば従来技術よりはるかに改良された電子写真特性を示すようになるのかに關し、読者に対する示唆となるような教えはない。

【0050】

このように、前述の先行技術の材料は、CTMsとして様々な欠陥を有している。例えば、先行技術は、トリアリールアミン反復単位を含む大分子を導電層に使用することを教えているが、これは、次に更なる材料(例えばヨウ素)でドープしなければならず、及び/又は、良好な導電性及び/又はCTMの更なる架橋

又は鎖伸長を達成するために追加の置換基（例えばブロモ）を含まなければならぬ。また、先行技術は、トリアリールアミンオリゴマーのCTMsは、低分子量であり、重合ではなく直接合成によって製造され、及び／又は単分散であると教えている。先行技術には、いかに重合を容易に制御して満足のいくトリアリールアミン高分子CTMを製造するかということは記載されていない。先行技術には、トリアリールアミンポリマーが小分子トリアリールアミンCTMsにからうじて類似した感光度を示すという経験的証拠がある。

【0051】

現在入手可能なCTMsは、前に検討したような一部あるいは全部の点において完全に満足すべきものではない。そこで、前述の領域の一部又はすべてにおいて改良をもたらすCTMsを提供するのが望ましいであろう。

【0052】

出願人は、トリアリールアミン反復単位に基づき得るある種のエンドキャップされたポリマーが、非常に改良された電荷輸送材料として働くことを思いがけず発見した。この発見は、先行技術から予期されたこととは正反対のことである。従って、本発明のエンドキャップされたポリマーが、既知のCTMsの持つ前述の欠点の一部又はすべてを克服するというのは非常に驚くべきことである。

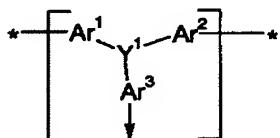
【0053】

そこで、本発明に広く従って、少なくとも一つの反復単位を含む高分子材料を提供する。前記反復単位又は（二つ以上の場合）各反復単位は、実質的に、式1

:

【0054】

【化16】



式1

【0055】

[式中、

Y^1 は、異なる反復単位にある場合独立して、N、P、S、As及び／又はSe、好ましくはNを表し；

A_r^1 及び A_r^2 は、同じ又は異なってよいが、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基及び／又は少なくとも1個の他の任意の置換基によって置換されていてもよい多価（好ましくは二価）芳香族基（好ましくは单核であるが場合により多核）を表し；そして

A_r^3 は、異なる反復単位にある場合独立して、少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基及び／又は少なくとも1個の他の任意の置換基によって置換されていてもよい一価又は多価（好ましくは二価）芳香族基（好ましくは单核であるが場合により多核）を表す] の部分からなり、

少なくとも1個の末端基が、ポリマーの中でポリマー鎖末端に位置する A_r^1 、 A_r^2 及び場合により A_r^3 基に結合している結果、ポリマー鎖がキャップされて更なるポリマーの成長が防止されており、少なくとも1個の末端基は、前記高分子材料を形成するための重合において、その分子量を制御するために使用される少なくとも一つのエンドキャッピング剤から誘導される。

【0056】

本発明の特定のポリマー分子に存在しうる式1の反復単位数（本明細書中では整数‘n’によって示すこともできる）は、2～20,000まであり得る。

【0057】

本発明の高分子材料は、少なくとも一つのエンドキャッピング剤を、ポリマー鎖の更なる成長を実質的に減ずるに足る量添加することによって制御された重合により得ることが可能である（好ましくは得られる）。

【0058】

式1の A_r^1 及び A_r^2 から伸びているアスタリスクは、これらの基が多価であり得ることを示すためのものである（式1に示されているような二価を含む）。

【0059】

あるポリマー及びその中の部分（例えば、本明細書の式1及び2の A_r^3 、並びに本明細書の式3においてR⁶が結合しうる環）から伸びている矢印は、これ

らの基が一価又は多価であり得ることを示すためのものである。これらの基が一価の場合、矢印は、適切な末端基、例えば水素又は重合条件下でカップリングに對して不活性な別の置換基（例えばアルキル又はアリール）との結合を示す。下記の式2及び3では、そのような末端基はR³で示されており、それが結合しているアリール基が一価の場合にのみ存在する。基が多価の場合（例えば二価）、矢印は別の反復単位との結合を示す（すなわち、ポリマー鎖が枝分かれ及び／又は架橋している）。

【0060】

エンドキャップされた本発明のポリマーは、より安価に、しかもエンドキャッピングのために得られる特性（例えば分子量及び多分散性）がよく制御されて製造できる。さらに、エンドキャップの化学的性質を選択することにより、重合の様態、引いては得られるポリマーの特性を制御することができる。例えば、キャリアの移動度、ポリマーの適合性、電子配置〔例えばフロンティア軌道（F O）エネルギー準位〕及び／又は溶解度は、置換（使用した場合）及び／又は分子量によって強く影響されうる（例えば移動度は、ポリマーの分子量に従って増加することが示されうる）。本発明のポリマーは、先行技術の類似のポリマーに比べて非常に良好なC T M sとして働きうる。従って、制御可能な特性をもって容易に製造できる本発明のエンドキャップされたトリアリールアミンポリマーが、先行技術と比較して非常に有効で良好なC T M sであり得るばかりか、他の有用な利点も有することは驚くべきことである。

【0061】

本発明の新規なポリマーは、電子複写装置における非常に有効なC T M sとして有用である。しかしながら、そのようなポリマーは、電子複写に必要とされるのと同一、類似及び／又は異なる特性に依存しうる他の多くの用途を有し得る。

【0062】

例えば、本発明のポリマーは、一般的に、高分子導電体、高分子光導電体、有機感光体（O P C s）、エレクトロルミネセント（E L）材料、ポリマー全体にわたって実質的共役を示す高分子材料、及び／又は高分子半導体の使用を必要とする任意の用途及び／又はデバイスにおける（及び／又は、と組み合わせた）使

用に適切であり得る。好適な高分子半導体は、 $0.01 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ を超える正孔移動度を有する。この最小移動度は、純粹高分子材料のものであるか、又は、高分子材料と、異なる電気的及び／又は物理的特性を有する一つ以上の他の高分子材料又はモノマー材料との混合物のものである。好ましくは、本発明のポリマーは、次に示す他の有用な特性の一部又はすべても示す。すなわち、高キャリア移動度、バインダとの適合性、改良溶解度、非ドープの高耐久性及び／又は高抵抗性。

【0063】

好ましくは、本発明のポリマーは、以下の装置（デバイス）の少なくとも一つ及び／又は以下の用途の少なくとも一つに使用されうる。すなわち、電子複写装置（本明細書に記載のようなもの）；エレクトロルミネセント（EL）デバイス〔有機発光デバイス（OLEDs）のようなもの〔例えば、OLEMが発光ポリマー（LEP）を含むデバイス〕及び／又は発光ダイオード（LEDs）を含むデバイス，〔発光材料は無機物でもよいが、好ましくは有機のオリゴマー又は高分子材料〕〕；半導体デバイス；光導電ダイオード；金属－半導体接合（例えばショットキー障壁ダイオード）；p-n接合ダイオード；太陽電池及び／又はバッテリー；光起電力デバイス（例えば光電池）；光検出器；光学センサ；光変換器；バイポーラー接合トランジスタ（BJTs）、ヘテロ接合バイポーラートランジスタ及び／又は他のスイッチングトランジスタ；電界効果トランジスタ（FETs）（金属－半導体FETs、金属－絶縁体－半導体FETs及び／又は有機FETsを含み得る）；電荷輸送デバイス（電荷結合素子[CCDs]を含み得る）；レーザー（半導体及び／又は有機レーザーを含み得る）；p-n-p-nスイッチングデバイス（半導体制御整流器[SCRs]を含み得る）；光学活性ELデバイス（例えば、ホモキラルモノマーの重合を制御して偏光出力を達成することにより製造しうる、例えば3-D画像形成用）；薄膜トランジスタ（TFT、例えば高分子TFTs）；有機放射検出器；赤外発光体；可変出力波長用チューナブルマイクロキャビティ；テレコミュニケーション用デバイス及び／又は用途（例えば、OLEM、ファイバーオプティック及び検出器の組合せ）；光コンピュータデバイス（特に、改良されたスイッチング速度を有する

材料を使用するもの) ; 光メモリデバイス (例えば、デバイスを閾値オンセット電圧直下で運転させるために外的刺激でEL発光を誘発するデバイス) ; 一般設計の検出器及び／又はセンサ (例えば、オンセット電圧直下でのEL励起を組み合わせることにより、外部刺激でEL発光を誘発させる) ; 化学検出器 (例えば、ELを既知又は将来のルミネセンス検出システムと組み合わせることによる) ; 及び任意のそのような装置 (デバイス) 及び／又はそれらが使用されている用途の組合せ。

【0064】

そのような用途及びデバイスにおいて、本発明のポリマーは、純粹の高分子材料として、又は高分子材料と、異なる電気的及び／又は物理的特性を有する一つ以上の他の高分子材料もしくはモノマー材料との混合物のいずれかで使用されうる。本発明のポリマーはフィルムの形態に定めることができ (多くの場合 $1 \mu m$ 厚未満、あるいはさらに $250 nm$ 未満) 、場合により、各種のコーティング又はプリンティング技術、例えばディップコーティング、ローラコーティング、リバースロールコーティング、バーコーティング、スピンコーティング、グラビアコーティング、石版コーティング (写真製版法を含む) 、インクジェットコーティング (コンティニアス方式及びドロップオンデマンド方式、並びにピエゾ方式又はサーマル方式を含む) 、スクリーンコーティング、スプレーコーティング及びウェブコーティングによってパターン化又は構造化できる。十分に機能的な用途又はデバイスにおいて、本発明のポリマー、又は本発明のポリマーと、異なる電気的及び／又は物理的特性を有する一つ以上の他の高分子材料もしくはモノマー材料との混合物は、金属又は非金属材料 (導体、半導体、又は非導体特性を有する) と接触させて、機能的用途及び／又はデバイスを得ることもできる。

【0065】

これらの用途のあるものは、本発明のポリマーの特性の調整を必要とするが、これは本明細書中に記載のエンドキャッピングのような製造法によって容易に達成できる。好適なポリマーは、本明細書中で電子複写用に好適な及び／又は例示されたポリマーの特性とは異なる、さらには反対の最適な特性を有することもあり得ることは理解されよう。例えば、本発明の高分子CTMsは、有機発光材料

[OLEMs] 用に最適化した場合、電子複写用に最適なものより高分子量及び／又は異なる移動度を有するのが好ましい。

【0066】

さらに、各用途に用いられる組成物及び／又は特定のポリマーは異なり得る。例えば、電子複写用高分子CTMは、CTLの製造に用いられるバインダポリマー（ポリカーボネートなど）と適合するのが望ましい。比較のために言えば、OLEMに使用する高分子CTMは、他の多くの成分を入れずに（あるいは全く入れずに）調合して実質的に純粋なCTMのフィルムとする。このように、これらの各CTMポリマーには異なる物理的性質が要求されることがある。

【0067】

更に好ましくは、本発明のポリマーは電荷輸送材料（CTMs）として、最も好ましくは電子複写及び／又はエレクトロルミネセントデバイス、特に電子複写の分野において有用である。

【0068】

前述のように、Ar¹、Ar²及びAr³は、それぞれ置換されていてもよい芳香族基で、前記芳香族基は単核芳香族基又は多核芳香族基であり得る。単核芳香族基はただ1個の芳香環を有する、例えばフェニル又はフェニレンである。多核芳香族基は、2個以上の芳香環を有し、縮合している場合（例えばナフチル又はナフチレン）、個々に共有結合している場合（例えばビフェニル）及び／又は縮合芳香環と個々に結合した芳香環との組合せであり得る。好ましくは、各Ar¹、Ar²及びAr³は、実質的に基全体にわたって実質的に共役した芳香族基である。

【0069】

本発明のポリマーはエンドキャッピングされている。すなわち、少なくとも一つのエンドキャッピング剤を添加することによって重合を制御し、ポリマー鎖の更なる成長を制限する。エンドキャッピング剤を過剰に加えると（例えば、重合を停止するのが望ましいステップで）、ポリマー鎖（及び／又はポリマーが分枝及び／又は架橋の場合ポリマーネットワーク）の更なる成長は実質的に抑制（例えば実質的に停止）されうる。エンドキャッピング剤は、ポリマー鎖に、重合条件下

で（例えば他のポリマー前駆体及び／又はポリマー鎖の他の部分との）カップリングを受けることが実質的にできない末端基を加える。この末端基がポリマー鎖をエンドキャップし、エンドキャップされなければ重合条件下でポリマー鎖が成長するであろう部位をブロックすることによって、更なる重合の可能性を実質的に減ずる（好ましくは停止する）ように働く。好ましくは、本発明のポリマーにおいて、約60%～実質的にすべての重合部位が、少なくとも一つの末端置換基によってブロックされる。更に好ましくは、（一つの場合において）実質的にすべてのそのような部位がブロックされる。別のさらに好適な場合においては、約60%～約90%のこれらの部位がブロックされる。

【0070】

本発明のポリマーを既知のポリマーからさらに差別化しうる任意の特徴は、以下に記載のいずれか一つ又はそれ以上の特徴である。すなわち、本発明のポリマーは電子複写的に有効でありうる；本発明のポリマーは少なくとも約1000ドルトンのM_w値を有しうる；本発明のポリマーは、プロモベンゾシクロブテンから形成される以外の末端基を含み得る；本発明のポリマーは、（H、ハロ、ヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、ビニルベンゾキシル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル、シクロブテン、シクロブテン基の一部を形成する基、及びトリアルキルシロキシ）から選ばれる基以外の末端基を含み得る；本発明のポリマーは、トリアリールアミン反復単位及び場合によりヘテロ原子を含有するC₄-アリサイクリック反復単位からなる共重合体以外であり得る；本発明のポリマーは実質的に非ドープであり得る；及び／又は本発明のポリマーは実質的に多分散性であり得る。

【0071】

好ましくは、本発明のポリマーを形成するために反応させる試薬は、本発明のポリマーを形成するために重合させることができるポリマー前駆体（通常はモノマーと考えられるが、例えば二量体又は三量体のような重合可能な低分子量のオリゴマーであってもよい）を、少なくとも一つのエンドキャッピング剤と共に含む。

【0072】

好ましくは、本発明のポリマーは、少なくとも3個、更に好ましくは少なくとも4個、最も好ましくは少なくとも6個の、式1又は以下の式2もしくは3の反復単位を含む。

【0073】

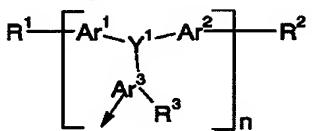
好ましくは、末端基は、少なくとも1個の、場合により置換されているC₁₋₄₀カルビル誘導分子から選ばれるエンドキャッピング剤から誘導可能な（更に好ましくは誘導される）少なくとも一つの基を含む。

【0074】

本発明の好適な高分子材料は、式2：

【0075】

【化17】



式2

【0076】

[式中、Ar¹、Ar²、Ar³及びY¹は、それぞれの場合において独立して、本明細書中に記載の原子及び／又は基を表し；
nは、3～約500の整数を表し；
R¹、R²及びR³は、独立して、本明細書中に記載の末端基を表し、R³は、Ar³が別の反復単位に結合していない場合にのみ存在する]によって表される物質を含む。

【0077】

好ましくは、式1及び／又は2において、Ar¹、Ar²及びAr³は、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族カルビル誘導基、更に好ましくは、芳香族基を含む置換されていてもよいヘテロサイクリック及び／又はベンゼノイド環であり、最も好ましくは、前記置換されていてもよい芳香族基は、二価のC₆

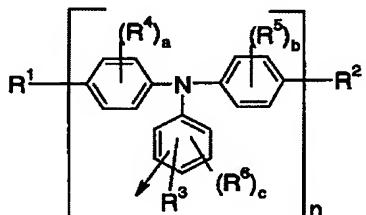
⁴⁰ヒドロカルビルであるか、その一部を形成し、特にフェニレン及びナフテニル（いずれも、場合により、好ましくはC₁₋₁₅アルキルによって置換される）から選ばれる。

【0078】

本発明のさらに好適な高分子材料は、式3：

【0079】

【化18】



式3

【0080】

[式中、R¹、R²、R³及びnは、異なる反復単位にある場合独立して、本明細書中に記載の基又は数値を表し、R³は、それが結合している環自体が別の反復単位に結合していない場合にのみ存在し；

a及びbは、それぞれの場合において独立して、0又は1～4の整数を表し；

cは、それぞれの場合において独立して、0又は1～dの整数（ここで、dは6マイナス芳香族基の原子価）、好ましくは0～5を表し；

nは、4～約200の整数を表し；そして、

R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれの場合において独立して、置換されていてもよいC₁₋₁₅アルキル及び／又は少なくとも1個の任意の置換基を表す]によって表される物質を含む。

【0081】

上記のように、式2及び／又は3によって表される物質は单一のポリマー分子で、整数‘n’が、バルクポリマーを構成しうる多数の鎖の中の任意の一つにおける反復単位数を表している。式2及び3の整数‘n’は、実数‘m’[全ポリマーの‘n’についての平均]によって置き換えられることは理解されよう。そ

の場合、式2及び3で表される物質は、そのようなポリマーを構成する分子鎖の一つというよりはバルクポリマーであろう。このような置換においては、式2及び3で‘n’に与えられた数値は、‘m’に非整数値が許されない限り、‘m’についても不变のままであり得る。本明細書における‘n’と‘m’間の差、及びその好適値は以下でさらに十分に議論する。

【0082】

芳香族反復単位上の任意の置換基は、本明細書中に掲載されたものである。好ましくは、CTLを形成するためにCTMが調合されうるバインダ樹脂とのCTMの適合性が改良されるように選ばれ得る。従って、置換基の大きさ及び長さは、高分子CTMとバインダ樹脂との物理的絡み合い又は位置間を最適にするよう選ばれうる。置換基の選択は、電荷キャリアの電子特性、引いては移動度にも影響を与える。

【0083】

好ましくは、末端基（式1の反復単位に結合している、また式2並びに3のR¹、R²、及び、存在する場合R³、によって表されている）は、非反応性の基である。すなわち、重合条件下で鎖の伸長又は架橋を実質的に受けることができない基である。更に好ましくは、末端基は少なくとも1個の置換されていてもよいC₁₋₄₀ヒドロカルビル基から独立して選ばれ、最も好ましくは、C₁₋₃₀アルキル、C₆₋₃₆アリール及びC₇₋₃₆アラルキルから選ばれる。これらはいずれも置換されていてもよい。特に好適な末端基は、少なくとも1個の、C₁₋₄アルキル（これ自体少なくとも1個のハロによって置換されていてもよい）；C₁₋₄アルコキシ（これ自体少なくとも1個のハロによって置換されていてもよい）；アミノ（これ自体少なくとも1個のC₁₋₄アルキルによってN—置換されていてもよい）によって置換されていてもよいC₆₋₃₆アリールを含む。特に、末端基は、少なくとも1個のメチル、2-メチルプロブ-2-イル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチル及び／又はジエチルアミノで置換されていてもよいフェニルから選ばれうる。

【0084】

本発明の特定のポリマーは、

ビス (N-4-クロロフェニル) -3-メチルフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -4-メチルフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -2, 4-ジメチルフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -4-(N' N' -ジエチル) アミノフェニル
 ；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -3-トリフルオロメチルフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) フェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -2, 5-ジメチルフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -3-メトキシフェニルアミン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -4-エトキシフェニルアミン；
 ビス (N-2-メチル-4-クロロフェニル) -2, 4-ジメチルフェニルアミ
 ン；
 ビス (N-4-クロロフェニル) -4-(2-メチルプロプ-2-イル) フェニ
 ルアミン；
 トリス (N-4-クロロフェニル) アミン；及び／又は
 それらの混合物
 から選ばれる少なくとも1個の特定モノマーから形成されうる。

【0085】

あるいは、本発明の特定のポリマーは、

1-クロロ-4-メチルベンゼン；1-クロロ-3-トリフルオロメチルベンゼ
 ン；1-クロロ-3-メトキシベンゼン；1-ブロモ-2, 4-ジメチルベンゼ
 ン；(N-4-クロロフェニル) ジフェニルアミン；1-ブロモ-4-(2-メ
 チルプロプ-2-イル) ベンゼン；クロロベンゼン；及び／又はそれらの混合物
 から選ばれる、少なくとも一つの特に好適なエンドキャッピング剤から誘導され
 る少なくとも1個の末端基を含み得る。

【0086】

本発明の特定の高分子材料は、少なくとも一つの特に好適なモノマー（前述の
 とおり）の任意の組合せ及び／又は混合物を、少なくとも一つの特に好適なエン
 ドキャッピング剤（前述のとおり）の存在下で重合することにより、及び／又は

該エンドキャッピング剤によって実質的に重合を停止することにより、得ることができるものでありうる。

【0087】

従来技術中に（前記参照）、トリアリールアミンポリマーは、周知の小分子トリアリールアミン類（例えばT P D）と比べて、C T M sとして著しく有効ではないことを示す経験的証拠がある。多分散ポリマーにおける異なる鎖長の成分ポリマー分子の混合物は、電荷を捕獲してしまい、従って高分子C T M内での迅速な正孔輸送が妨げられると考えられていた。

【0088】

しかしながら、エンドキャッピングによって重合を制御することにより、出願人は、非常に驚くべきことにエンドキャップされた本発明のトリアリールアミンポリマーが、電子複写装置におけるC T M sとして顕著に改善された性能を示し得ることをここに示した。

【0089】

何らかの理論に束縛されることは望まないが、輸送材料中で電荷キャリア（例えば正孔）は一連の酸化一還元ステップを通じて一つの分子から別の分子へ移動している（いわゆる“ホッピング電荷輸送(hopping charge transport)”）と考えられている。分子の最高エネルギー電子は分子の実質的部分全体に非局在化していると考えられる。従って、共役 π 系の大きさを拡大することは電子輸送の可能性を増大させことになろう。本発明の好適なポリマーは、これを、ポリマー鎖及び／又はポリマーネットワーク（ポリマーが架橋している場合）の全長にわたる実質的に完全な共役により達成することができる。

【0090】

しかしながら、本発明のポリマーは、非共役部分（例えば脂肪族部分、例えば“W”配向したn-プロピル基）と縫い合わせたオリゴマー性の共役部分（例えば式1の反復単位の）を含むこともあり、不完全共役であるが共役部分間で最適の電荷輸送特性を有する本発明のポリマーが製造される。そのようなポリマーは、二官能性、非共役の共重合体連結剤（例えば1, 3-ジクロロプロパン）を用いて製造される共重合体であり得る。これらの共重合体の製造中、この連結剤は

エンドキャッピング剤としても働く。

【0091】

電荷の効率よい迅速な輸送のために、ポリマー分子は、好ましくは、電荷キャリアが局在化しうる（捕獲される）領域を含まない。従って、エンドキャッピング剤の性質は、電荷キャリアがポリマー分子上に捕獲されうる度合（仮に捕獲されれば）に影響を与える。本発明のポリマー分子上に適切な末端基を選ぶことにより、電荷移動度は都合よく最適化されうる（例えば電子複写においては、残存画像が除去できる）。

【0092】

本発明のポリマーにおけるフロンティア軌道エネルギー準位は、本発明のポリマーが相互作用しなければならない他の材料のエネルギー準位と適合するように調整することができる。そのような調整は、例えば、適切な置換基を用いて電子密度を変えることによって、及び／又は‘n’の値を調整することにより共役の長さを変えることによって達成されよう。本発明のポリマーの多分散性を変化させることも、フロンティア軌道（FO）エネルギー準位の範囲に影響を与えることができる。これは、FOエネルギー準位の範囲を選択する機会をもたらし、異なる材料間にエネルギー準位の階段を提供することが可能となる。つまり、本発明のポリマーの特性は、それと共に使用されうる特定材料との間に、所望であれば、電気的ブリッジを形成するために最適化できるということである。

【0093】

エンドキャッピング剤を用いて重合を制御すると、非常に有効なCTMsになりうる多分散性ポリマーの製造が容易になる。これにはさらに多くの利点がある。多分散性ポリマーは、重合技術を用いて単刀直入に製造されるが、この方法は大分子の直接化学合成よりずっと安価な技術である。比較のために言えば、单分散性の大分子を重合法で製造するのは非常に困難であろう。というのは、ポリマー混合物からの单一鎖長の成分の単離は、実際的に不可能ではないが、非常に煩雑で高価だからである。エンドキャッピングを用いれば、有効なCTMsとして、長鎖長で高分子量の多分散性ポリマーの製造が可能である。このような多分散性ポリマーは直接合成によっては容易に製造することができなかつた。こうして

、多様な所望の特性及び／又は最適な特性を有するCTMsが製造できる。多分散性ポリマーの特性は、製造に用いるポリマー前駆体〔通常モノマー〕の組成を変えることによって〔例えば選択されたモノマーの混合物を使用する〕、及び／又は得られたCTMのポリマーの組成を変えることによって〔例えば選択されたポリマーの混合物を使用する〕、容易に変性させることもできる。

【0094】

エンドキャップされた本発明の高分子CTMsは、CTLに使用する希釈剤（例えば樹脂バインダ）との改良された適合性を有する。例えば、本発明のポリマーは高分子希釈剤のT_gを下げない（本発明のポリマーは、希釈剤に従来の小分子CTMsと同じ程度添加される）。これは、一般に小分子である既知のCTMsとは全く対照的である。既知のCTMsは、樹脂のT_gを下げる傾向にあり、従って耐久性を大きく低下させる。従って、場合により電子複写的に有効量の本発明のCTMを用いてCTLを製造すると、調合物は高いT_gを保持するため、これによってCTLの耐久性が改善される。電子複写装置の速度はCTL内のCTM濃度に依存するが、その寿命は耐久性の関数である。従って、本発明のCTMを用いて製造された装置は、所定の速度に関してかなり延長された寿命を有するか、所定の寿命に関して高速であるかのいずれかであり得る。高いT_gの材料を有することはエレクトロルミネセントデバイスにおける使用にとっても望ましい。

【0095】

分枝及び／又は架橋構造を有する高分子CTMを使用すれば、CTLの構造強度及び耐久性はさらに改善されうる。

【0096】

本発明の高分子CTMsの更なる利点は、CTL内での結晶化傾向がかなり低いことである。このような結晶化は、CTLの故障につながりかねない。ゆえに、必要であれば、高濃度のこれらのCTMsを再結晶化の問題なく安全にCTLに配合（例えば溶解）することができる。CTMの装荷量が多ければCTL内で電荷輸送がさらに速くなり、引いては電子複写装置の速度が速くなる。

【0097】

本発明のポリマーは、実質的に完全に線状構造であり得るか；又はある程度の鎖分枝を有しうる。後者の場合、鎖の枝分かれの程度はポリマーが架橋するに足るものであり得る。ポリマーが実質的に完全に線状ポリマー以外である場合、すなわち、ポリマーが分枝又はさらには架橋の場合、ポリマーは、少なくとも一つの三価以上の芳香族反復単位を含まなければならない（例えば、一般的に式1の $A r^3$ は一価ではなく多価、例えば二価である）。それによって、鎖の枝分かれ、及びさらには得られたポリマーを架橋する部分が提供される。

【0098】

場合により、本発明のポリマーは分枝ポリマー構造を有し、これがさらに $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ 基への直接結合を通じてポリマー鎖の架橋ネットワークを形成しうる。このような分枝及び／又は架橋ポリマーは、改良された構造強度及び耐久性を提供しうる。本発明のポリマーが枝分かれであれば、該ポリマーは主鎖に結合した“側鎖”を含み得る。分枝ポリマーが配列されうる様式は多数ある。例えば“星状分枝”である。星状分枝は、重合が单一モノマーで開始された結果であって、この点から外側に放射状に伸びた枝を有する。高度に枝分かれしたポリマーはデンドリマー(dendrimer、樹状体)と呼ばれる。これらの分子においては枝自体が枝を有することが多い。このために、分子は全体的に三次元の球形になりやすい。

【0099】

ポリマー鎖の分枝は、三（以上の）官能性モノマー、好ましくは少なくとも3個のカップリング基（本明細書中に定義の任意のもの、例えば以下の $X^1 \sim X^4$ ）によって置換されているトリアリールアミン；更に好ましくはクロロ、ブロモ、及び／又はヨードのいずれかから選ばれる3個以上の基によって置換されているトリフェニルアミン；最も好ましくはトリス（クロロフェニル）アミンの付加によって導入されうる。

【0100】

とはいえ、本発明のポリマーは、ポリマー鎖が実質的に線状のもの（例えば、主にジー置換反復単位を含み、モノマーが $A r^1$ 及び $A r^2$ 基を通じて結合している）；実質的に分枝のもの（例えば、トリー置換反復単位を相当割合有し、モノ

マーが $A r^1$ 及び $A r^2$ だけでなく $A r^3$ 基を通じても結合している) ; 複合したもの (例えば、同じポリマー鎖の中に任意の適切な割合の線状領域と分枝反復領域を含む) ; 及び／又はそのようなポリマー鎖の任意の適切な混合物も含む。本発明のポリマーの分枝度は、ポリマー内の一価の $A r^3$ 基に対する二価の $A r^3$ 基の比率によって定義できる。この比率は、一価の $A r^3$ に対する二価の $A r^3$ がそれぞれ、好ましくは約 0 (線状) ~ 約 1.0、更に好ましくは約 0.001 ~ 約 0.5 の範囲内である (すなわち、大きい数ほど分枝の多さを意味する)。

【0101】

本発明の全く任意の態様において、本発明のポリマーは線状ポリマーだけで構成されないのが望ましいであろう (すなわち、本発明のポリマーは、[たとえ微量でも] 単に線状でない少なくとも一つのポリマー分子、例えば分枝領域を含むポリマー分子を含み得る)。とはいっても、本発明の好適なポリマーは、完全に線状であるものを含め、実質的に線状のポリマーである。

【0102】

本発明のポリマーは、制御された多分散性を有する。すなわち異なるポリマー鎖の鎖長分布が制御できる。多分散ポリマー混合物内の各ポリマー鎖の長さは、本明細書中の整数 ‘n’ (例えば式 2 及び 3 に示されている) の独立値に対応し、これらは重合中に鎖をエンドキャッピングすることによって容易に制御できる。好適なポリマー鎖は、n の値が 3 ~ 約 500、更に好ましくは 4 ~ 約 200、最も好ましくは 6 ~ 約 50、特に 8 ~ 約 30 のものである。本発明のポリマーは、実質的に前述の ‘n’ 値を持つポリマー鎖で構成されうる。

【0103】

本発明のポリマーにおいて、値はバルクポリマー全体にわたる鎖当たりの平均反復単位数を求める公知の方法によって決定できる。この平均値は、本明細書中では実数 ‘m’ によって示されており、平均値及び／又は算出値として整数である必要はない。‘m’ は、本明細書中 (例えば式 2 及び 3) で整数 ‘n’ によって示される特定のポリマーについての特定値とは異なることは理解されよう。好適なポリマーは、約 3 ~ 約 200、更に好ましくは約 4 ~ 約 100、最も好ましくは約 4 ~ 約 50 の ‘m’ 値を示す。‘m’ が約 6 ~ 約 40 であるのが都合よく

、約6～約20がさらに都合よく、例えば約8～約14である。好ましくは、本発明のポリマーは、実質的にガウス分布をした鎖長を有するポリマー鎖の混合物を含むが、他の分布も可能である〔例えば非対称（例えば歪み）分布及び多モード（例えば双峰）分布〕。

【0104】

エンドキャッピング剤（すなわち連鎖停止剤）の存在下でポリマー前駆体を重合させるという出願人の開発した方法は、エンドキャップされた本発明のポリマーを製造し、得られるポリマーの多分散度をより容易に制御することを可能とする。好ましくは、本発明のポリマーは、約1.1～約5.0、更に好ましくは約1.1～約3.0の多分散度(M_w/M_n)を有する(M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を表す)。多分散度は任意の従来法（例えばゲル透過クロマトグラフィー-GPC）によって測定できる。

【0105】

好ましくは、本発明のポリマーは、約700ドルトン～約120,000ドルトン、更に好ましくは約700～約60,000ドルトン、最も好ましくは約1000ドルトン～約40,000ドルトンのM_w値を有する。本発明のポリマーのM_wは、約1,100～約15,000ドルトンが都合よく、1,500ドルトン～約12,000ドルトンがさらに都合よく、特に約1,800ドルトン～約8,000ドルトンである。ここで的好適なM_w値の測定及び／又は決定法は、多角レーザー散乱(MALS)検出器を用いるゲル相クロマトグラフィー（“GPC”）による。

【0106】

鎖の中に実質的に一種類のモノマーを含むポリマーは‘ホモポリマー’と呼ばれるが、二種類以上のモノマーを鎖に組み込んでいるポリマーは‘コポリマー、共重合体’と呼ばれる。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体又はグラフト共重合体を含みうる。ブロック共重合体は、同一種類のモノマーのブロックを有する鎖を含む。グラフト共重合体は、同一種類のモノマーを含むバックボーンに少なくとも一種類のモノマーで作られた枝がぶら下がった鎖を含む。ポリマーは隣接する鎖間でも結合を形成しうる。これらの結合は隣接する鎖間に直接

形成されることはあれば、二つの鎖が第三の共通分子に結合することもあり得る。本発明の好適なポリマーは、電子複写的に有効なすべての高分子形態を含む。

【0107】

好ましくは、ポリマーは、本明細書中に与えられた式以外の反復単位を実質的に含まず、本発明の所定のポリマーは好ましくはただ一つの反復単位を有する。ポリマーがただ一つの反復単位を有する場合、それはホモポリマーでありそういうものだが、原理的には、二つ以上の異なるモノマーから作られたポリマー前駆体を用いることも可能で、そうすればその前駆体だけから誘導されたポリマーはただ一つの反復単位を有するものの共重合体となる。本発明のポリマーが二つ以上の反復単位（すなわち、互いに異なる二つ以上の反復単位）を有する場合、それは共重合体であろう。

【0108】

本発明のポリマーは、ハロゲンラジカル又はハロゲン化物イオンのような種でドープしなくとも電子複写的に有効であり得る。従って、好ましくは、本発明のポリマーはそのような不純物を95%（重量）含まない。ハロ種のほか、ポリマー中で容易に種（例えばアニオン）を形成し、正孔を捕獲できる他のドーパントは、実際、ポリマーが正電荷をCGLから輸送する能力を低下させ得る。従って、本質的ではないにせよ、本発明のポリマーは実質的に不純物を含まないのが好ましい。

【0109】

本発明のポリマーは、着色又は実質的に無色であり得る。

【0110】

本明細書中の式に、基又は数値のリストを表すといわれるラベル（例えばAr¹及びAr²）又はインデックス（例えば‘n’）のリストがあって、これらが“それぞれの場合において独立”と言われる場合、これは各ラベル及び／又はインデックスが、列挙されているいずれかの基を、必要に応じて、互いに独立して、各反復単位内で独立して、各式内で独立して、及び／又は置換されている各基の上で独立して、表しうることを示す。従って、これらの各場合において、多くの異なる基が单一のラベル（例えばAr¹）で表されることになる。

【0111】

本明細書中で使用されている‘任意の置換基’及び／又は‘場合により置換された（置換されていてもよい）’という用語は（それに続いて他の置換基のリストがなければ）、少なくとも一つの以下の基、すなわち、スルホ、ホルミル、アミノ、イミノ、ニトリロ、メルカプト、シアノ、ニトロ、ハロ、C₁₋₄アルキル、C₁₋₄アルコキシ、ヒドロキシ、及び／又はそれらの組合せ（又はこれらの基による置換）を意味する。これらの任意の基は、同一基におけるすべての化学的に可能な組合せ、及び／又は複数（好ましくは2個）の前述の基（例えば、アミノとスルホニルが互いに直接結合していればスルファモイルラジカルを表す）を含み得る。好適な任意の置換基は、C₁₋₄アルキル、メトキシ及び／又はエトキシ（これらのいずれかは場合により少なくとも1個のハロによって置換されている）；及び／又はアミノ（場合により少なくとも1個のメチル及び／又はエチルによって置換されている）；及び／又はハロのいずれかを含む。

【0112】

本明細書中で使用されている‘カルビル誘導’という用語は、非炭素原子を何ら含まない（例えば—C≡C—）か、又は場合により少なくとも1個の他の非炭素原子と結合した（例えばアルキル、カルボニルなど）少なくとも1個の炭素原子を含む任意の一価又は多価の有機ラジカル部分を示す。非炭素原子は、炭素と一緒にになって有機ラジカル部分を構成しうる炭素以外の任意の元素（任意の化学的に可能なその混合物又は組合せを含む）を含み得る。好ましくは、非炭素原子は、少なくとも1個の水素及び／又はヘテロ原子、更に好ましくは、少なくとも1個の、水素、リン、ハロ、窒素、酸素及び／又は硫黄、最も好ましくは、少なくとも1個の水素、窒素、酸素及び／又は硫黄から選ばれる。カルビル誘導基は、同一基における複数（好ましくは2個）の前述の炭素及び／又は非炭素原子含有部分の化学的に可能なすべての組合せを含む（例えば、アルコキシとカルボニルが互いに直接結合していればアルコキシカルボニルラジカルを表す）。

【0113】

本明細書中で使用されている‘ヒドロカルビル’という用語（‘カルビル誘導’という用語に包摂される）は、少なくとも1個の水素原子と少なくとも1個の

炭素原子だけからなる任意のラジカル部分を表す。しかしながら、ヒドロカルビル基は置換されていてもよい。

【0114】

好ましくは、「カルビル誘導」部分は、少なくとも1個の次の炭素含有部分、すなわち、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、カルボキシ、カルボニル、ホルミル及び／又はそれらの組合せを；場合により少なくとも1個の次のヘテロ原子含有部分、すなわち、オキシ、チオ、スルフィニル、スルホニル、アミノ、イミノ、ニトリロ及び／又はそれらの組合せ、と組み合わせて含む。

【0115】

さらに好適なカルビル誘導基は、少なくとも1個のアルキル及び／又はアルコキシ（場合により少なくとも1個のハロで置換されている）を含む。

【0116】

本明細書中で使用されている「アルキル」又はその等価物（例えば「アルク(a 1k)」）は、適切であれば、異なる飽和度及び／又は原子価を表す用語、例えば二重結合、三重結合、及び／又は芳香族部分を含む部分（例えば、アルケニル、アルキニル、及び／又はアリール）、並びに2個以上の置換基に結合している多価種（例えばアルキレン）によって容易に置き換えられ得る。

【0117】

本明細書中で使用されている「ハロ」という用語は、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨードを意味する。

【0118】

本明細書中で言う任意のラジカル基又はラジカル部分（例えば置換基として）は、別途記載のない限り、又は文脈から明らかに他の場合であることが示されない限り、一価のラジカルのことである（例えばアルキレン部分は二価で2個の他の部分に連結している）。文脈から明らかに他の場合であることが示されない限り、本明細書中で3個以上の原子鎖を含む基は、鎖が全体的又は部分的に線状、分枝、及び／又は環（スピロ環及び／又は縮合環を含む）を形成しうる基を意味する。ある原子の総数は、ある置換基について特定される。例えばC₁- α ヒドロカルビルは、1～ α 個の炭素原子を含むヒドロカルビル部分を意味する。本明細

書中の任意の式中、少なくとも1個の環置換基が、環上の任意の特定原子に結合しているとして示されていない場合、該置換基は環の原子に結合している任意のHと置き換わることができ、化学的に可能な環上の任意の利用可能な部位に位置することができる。

【0119】

任意の条件において、本明細書中のカルビル誘導基及び／又は任意の置換基は、ヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、ビニルベンゾキシリ、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル、シクロブテン又はシクロブテン基の一部を形成する基、及びトリアルキルシロキシ以外を含み得る、及び／又は、以外であり得る。

【0120】

文脈から明らかに他の場合であることが示されない限り、本明細書中で使用しているように本明細書中の用語の複数形は、単数形も含むとして解釈される。逆の場合も同じである。

【0121】

‘電子複写的に有効’という用語（例えば本発明中のポリマーに関して）は、電子複写に正しく使用された場合、入射放射線への露光で電荷を発生し、前記電荷を輸送し、及び／又はそれから画像を形成するのに必要な特性を、組成物及び／又は装置に提供するような成分を含むことであることは理解されよう。そのような成分は電子複写用組成物を調合するのに用いられる希釈剤と適合性がある。好適な‘電子複写的に有効’な材料（特にCTMs用）は、CGM及び／又はCGLから光発生した電荷（例えば正孔）の注入を支持することができ、及び／又はCTM及び／又はCTLを通じて電荷（例えば正孔）を輸送させることができるような材料である。‘電子複写的に不活性’とは、本明細書中に定義の‘電子複写的に有効’でないような材料、及び／又は電子複写的性能に実質的に悪影響を与えないような材料のことである。

【0122】

本発明のポリマーは、電子複写以外の分野、例えば本明細書中で言及した任意の分野でも有用であり得ることは理解されるはずであるので、文脈が示すものに

よっては、“電子複写的に有効”という用語は、“使用に有効”というような別の用語に置き換えてよい。

【0123】

本発明のポリマーは電子複写的に非常に有効で、CTMsとして優れた特性を示すと考えられる。しかしながら、たとえ本明細書中にクレームした任意のポリマーが電子複写的に有効でないとわかったとしても、それらのポリマーはなお本発明の一部を形成する。そのようなポリマーは、電子複写的にさらに有効なポリマー製造における中間体としての有用性や、本発明の高分子CTMsの作用モードを調べるためのツールとしての有用性、及び／又は本明細書中に記載の他の非電子複写的用途における有用性を持っていたりする。

【0124】

本発明のある種のポリマー及び／又はその中の部分（例えば反復単位）は、多くの異なる形態で存在しうる。例えば、以下の非網羅的リストから選ばれる少なくとも一つの形態である。すなわち、異性体、立体異性体、エナンチオマー、ジアステレオ異性体、幾何異性体、互変異性体、配座異性体、位置異性体的置換をした形態、同位体的置換形態、高分子配置、タクチック形態、格子間形態、錯体、キレート、包接化合物、侵入型化合物、非化学量論的錯体、化学量論的錯体、配位子錯体、有機金属錯体、溶媒和物及び／又はそれらの混合物。本発明は、好ましくは本発明のポリマーのすべてのそのような形態、その中の部分、それらの任意の適合混合物及び／又はそれらの任意の組合せ、好ましくは電子複写的に有効なものを含む。

【0125】

本発明の少なくとも一つのポリマーは、電子複写及び／又はエレクトロルミネンス(EL)に使用するための電荷輸送材料(CTM)としての有用性を有する。例えば、本発明のCTMポリマーとEL材料（例えばLEP）との組合せは、多層であっても混合物であっても、EL効率を改善できる。それは、高分子CTMのエネルギー準位を電流連鎖において他の材料と最も適合するように調節できる（例えば本明細書中に記載のようにして）からである。しかしながら、本発明のポリマーの好適な使用は電子複写においてである。

【0126】

従つて、本発明の更なる態様において、電荷輸送材料（C TM）としての使用に適切な、場合により電子複写装置における使用に適切な組成物を提供する。該C TMは、本明細書中に記載のように本発明の少なくとも一つの高分子材料を（場合により実質的に純粋な形態で）、場合により、実質的に電子複写的に不活性な希釈剤と共に含む。好ましくは該希釈剤は本発明のポリマー以外のポリマーを含む。

【0127】

本発明のポリマーを含む組成物は、最終用途に従つて異なつて、すなわち異なる量のポリマー及び／又は異なる量の追加の成分で調合されうることは理解されよう。例えば、OLEMs用に好適な組成物は、大部分（好ましくは約50%以上、更に好ましくは約80%以上）本発明のポリマーを含むフィルムを提供しうる。そのようなフィルムは、最も好ましくは実質的に100%の本発明のポリマーを含み得る。一方、電子複写用の調合物は、これより少ない量の本発明のポリマーを含み得る。好ましくは以下に記載のように調合される。

【0128】

本発明のポリマーは、任意の希釈剤（好ましくは少なくとも一つの樹脂バインダを含む）、CGM、他のC TM、及び／又は電子複写に従来より使用されている任意の他の成分と組み合わせて、電子複写的に有効な組成物（例えばCTL及び／又はCGL）を調合するのに使用されうる。場合により、該組成物は単層の電子複写デバイス（C TMとCGMが同一層にある）用に調合されうる。しかしながら、二層及び多層デバイス用に最適化された調合が好適である（すなわち、少なくとも一つのCTLと少なくとも一つの別個のCGLがある）。好適な電子複写用組成物は、電子複写装置の適切な部分（例えば、フォトレセプタドラム上のCGLの上）の基板上にCTLを形成するために使用できる組成物、及び／又はCTLを直接形成できる組成物である。CTLは任意の適切な方法（例えば、スピンドルコーティング、蒸着、及び／又は液体組成物中に基板の浸漬）によって形成できる。

【0129】

CTLの製造に用いられる組成物は追加的に溶媒を含んでいてもよい。そうすると基板（例えばCGL）に液体として塗布でき、CTLは溶媒の蒸発によって形成される。適切な溶媒はフォトレセプタの製造に通常使用される任意の溶媒であるが、好ましくは、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチル、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、酢酸n-ブチル、及び／又はこれらの混合物の少なくとも一つから選ばれる。

【0130】

本発明のCTLの製造に使用される液体組成物は、全液体組成物の質量の約50%～約99%、更に好ましくは約60%～約95%、最も好ましくは約70%～約90%の量の溶媒を含み得る。液体組成物の残りは、以下に記載のCTL用の成分を本明細書中に記載の相対割合で含み得る。

【0131】

希釈剤は、実質的に電子複写的に不活性な任意の材料、好ましくはバインダ樹脂、更に好ましくは良好な電気絶縁体である樹脂を含み得る。バインダ樹脂は、好ましくは、少なくとも一つの：ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート〔例えば、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート〔GECからLexanの商標名、BayerからMakrolonの商標名、及び／又はMobay Chem. Co.からMerlonの商標名で市販されているようなもの〕、PC、PCZ、及び／又はポリカーボネート類の共重合体類〔例えば、特開平7-271061及び271062（いずれもFujixerox）に記載のコポリカーボネート類〕、ポリスルホン、ビニルポリマー（例えばポリビニルケトン及び／又はポリビニルブチラール〔例えばPVBl〕、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、それらの共重合体類（例えば、芳香族共重合体性ポリカーボネートポリエステル類〔例えばBayerからAPECの商標名で市販されているもの〕、及び／又はそれらの混合物から選ばれる。好適なバインダポリマーは、約20,000～約120,000ドルトン、更に好ましくは約50,000～約100,000ドルトンの分子量(M_w)を有するものである。

【0132】

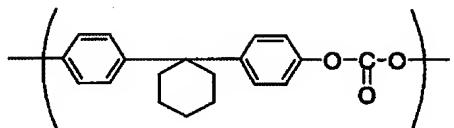
PCAは、ビスフェノールAポリカーボネート樹脂を表す。

【0133】

PCZは、次式：

【0134】

【化19】



【0135】

の反復単位を含むポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート)樹脂を表す。PCZは、Tejinから例えばPanaliteの商標名で(直接的又は間接的に)市販されている。

【0136】

希釈剤は、場合により、さらに少なくとも一つの可塑剤を含み得る。該可塑剤は、好ましくは、少なくとも一つの：ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、及びそれらの混合物から選ばれる。

【0137】

希釈剤は、その硬さと耐久性のために選ばれうる。しかしながら、適切な高い平均分子量値を有する本発明のポリマーも、希釈剤なしで使用しても十分に耐久性を有し得る。例えば、希釈剤なしで使用されうる本発明のポリマーは、CTLs用基板として使用される従来の樹脂バインダ(例えば、ポリカーボネート及び/又はポリエステル樹脂)に匹敵しうるT_gを有するポリマーであり得る。あるいは、CTL組成物は、本発明のポリマーと希釈剤との混合物を含み得る。混合物がCTLs製造に使用される従来の樹脂基板に匹敵しうるT_gを有していれば好都合である。好ましくは、本発明のCTL組成物は、CTMを実質的に含まない場合の組成物のT_g(これは、実質的に純粋な場合の成分希釈剤樹脂のT_gに対応しうる)の約50°C以内のT_gを有する。このような組成物は、電子複写装置

に使用した場合特に耐久性があり得る。T_sは、公知法の示差走査熱量測定法(DSC)によって測定する。

【0138】

本発明のCTMsと共に使用されうるCGMsは、当該技術分野で公知の任意のもの、並びに将来発見されうる新規のCGMsで、本発明の高分子CTMsとの使用に適することが当業者に容易に明らかであるような任意のものであり得る。

【0139】

従って、例えば、適切なCGMsは、無機光導電体(結晶性又はガラスであり得る)、有機光導電体及び／又は電荷輸送複合体を含み得る。

【0140】

好ましくは、CGMは、以下の材料の少なくとも一つから選ばれうる。すなわち、無機光導電性物質、例えば：無機結晶性材料(例えば、酸化亜鉛、硫化亜鉛、カドミウムスルホセレン、セレン化カドミウム、硫化カドミウム及びそれらの混合物のような化合物、三方晶系セレンのような材料、及びこれらの任意の化合物と材料の混合物)；無機ガラス類(例えば、無定形セレン、ガラス質セレン、及び／又はセレン合金[例えば、Se/Te、Se/Te/As、Se/As及び／又はそれらの混合物]；

置換及び非置換の金属フタロシアニン又は金属フリーのフタロシアニン[Pc]化合物(例えば金属フリーフタロシアニン類[例えばH₂Pc]、金属フタロシアニン類[例えば、Cu、Ni、Mg、Zn又はCo-Pc]、チタニルフタロシアニン[TiOPc]、バナジルフタロシアニン[VOPc]、及び／又は他のフタロシアニン類[例えば、InClPc、AlClPc、AlClPcCl、t-Bu_{1.4}VOPc及び／又はGaOHPc])；ナフタロシアニン類；

スクアリリウム(squarylium)化合物(例えば、スクアラン(squaraines)及び／又はスクアリリウム(squariliums))；

アズレニウム類；

アゾ化合物(例えば、アゾ顔料)；

ペリレン化合物(例えば、ペリレン顔料、ペリレンテトラカルボキシジイミド及

び／又はビスイミダゾールペリレン [B Z P]) ;
 インジゴ化合物 (例えば、インジゴ顔料) ;
 キナクリドン類;
 多環式キノン類 (例えば、アントラキノン類及び／又はアンタントロン類 [例えば本明細書中で “D B A” として知られているジプロモアンタントロン] のような多核芳香族キノン類) ;
 シアニン化合物 (例えば、シアニン染料) ;
 キサンテン化合物 (例えば、キサンテン染料) ;
 チアピリリウム類(thiapyriliums) (例えば、それらの塩) ;
 ジアミノトリアジン類 (例えば、置換2, 4-ジアミノトリアジン類) ;
 トリフェノジオキサジン類;
 3, 6-ジフェニルピロロ [3, 4-c] ピロール-1, 4-ジチオン;
 ポリ-N-ビニルカルバゾールなどの電子供与体とトリニトロフルオレノンなどの受容体を含む電荷輸送複合体;
 ピリリウム塩 (例えば染料) とポリカーボネート樹脂から形成される共融複合体;
 及び／又はそれらの任意の混合物。

【0141】

更に好ましくは、 CGMは、 フタロシアニン類 (例えば、 金属フリーのフタロシアニン、 H₂Pc、 TiOPc、 GaOHPc 及び／又はVOPc) ; ペリレン類 (例えばB Z P) 、 及び／又は多環式キノン類 (例えばD B A) を含む。

【0142】

最も好ましくは、 CGMは、 金属フリーのPc 及び／又はTiOPc を、 現在公知の、 又は将来発見される任意の電子複写的に有効な多形性の形態で含む。 金属フリーのPc の公知の多形体は、 X型 (XPc) 及びタウ型 (τ Pc) を含む。 公知のTiOPc の多形体は、 I ($\equiv \beta$) 、 II ($\equiv \alpha$) 、 III ($\equiv m$) 、 IV ($\equiv Y$ 又は γ) 、 X、 Z、 及びZa型として表されるものを含む [例えば、 U S 5 189156 (Xerox) 及びGB 2322866-A (Zeneca) に記載されているもの]。 特に好適なCGMsは、 少なくとも一つの： TiOPc (

I)、TiOPc (Za) 及びTiOPc (IV) 多形体から選ばれる。

【0143】

好ましくは、本発明の組成物中の任意の他のCTM (s) は、電荷を輸送できる以下の材料の少なくとも一つから選ばれうる（好ましくは非高分子性）。すなわち、トリアリールアミン；ヒドラゾン；トリフェニルメタン、オキサゾール、オキサジアゾール；スチリリック(styrylic)；スチルベン、ブタジエン及び／又はそれらの任意の組合せ（同一分子内におけるこれらの官能部分の組合せを含む）及び／又はこれらの混合物。

【0144】

更に好ましくは、追加のCTMsは、テトラ(N, N'-アリール)-ビフェニルジアミン類、最も好ましくは、ビス(N, N'-メチルフェニル)ビス(N, N'-フェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン類、特に4-メチル、2, 4-ジメチル及び／又は3-メチル誘導体類を含み得る。

【0145】

電子複写装置のCTL製造に用いられ得る、及び／又はそのようなCTLを形成しうる本発明の好適な電子複写用組成物は、約8%～約100%、更に好ましくは約10%～約75%、最も好ましくは約15%～約50%の本発明のポリマーと、約0%～約92%、更に好ましくは約25%～約90%、最も好ましくは約50%～約85%の電子複写的に不活性な希釈剤（本明細書中に記載されているようなもの）を含む。パーセンテージはすべて組成物の総質量に対する成分の質量パーセントである。

【0146】

本発明のCTMを用いた適切な光導電体は、単一のOPC層、又は複数のCTL (s)、CGL (s) 及び他の層から形成でき、当業者に公知の方式で〔例えば、GB 1577237 (Xerox) の特に図1～4に記載のようにして〕 製造できる。本発明のCTLの厚さ（CTL及びCGLの両方の機能を合わせ持つ単層を含む）は、約0.01μm～約50μm、好ましくは約0.2μm～約30μmであり得る。本発明のCTLと共に使用されうる（別個の）CGLの厚さは、0.01μm～約20μm、好ましくは約0.05μm～約5μmであり得

る。

【0147】

他のバインダ（類）、CGM（s）、本発明でないCTM（s）、アレンジ法、及び／又はCTL（s）及び／又はCGL（s）の最適厚など、他の従来態様のOPCデバイス及び組成物も、本発明のCTMs及び組成物に進んで包含され、及び／又は共に使用されうる。これらの詳細については、電子複写分野の専門家には公知であり、Blackie Academic & Professional出版（1996）、P. Gregory編集“Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems”（特に第4章“Electrophotography”参照）；及びK. Y. Lawによるレビューペーパー“Organic Photoconductive Materials Recent Trends and Developments”，Chem. Rev.，1993，Vol. 93，449-86ページに開示されている。これら二つの文献の開示内容は参考により本発明に取り込まれる。この領域における将来の開発（例えば将来的OPC化学又はデバイスの製造）も、本発明のポリマーと共に使用できるはずであることは理解されよう。

【0148】

本発明の更なる態様において、少なくとも一つの本発明のポリマーを少なくとも一つの（場合により実質的に電子複写的に不活性の）希釈剤と混合することによる本発明の組成物の製造法を提供する。

【0149】

当該方法は、さらに、基板上に本発明の組成物及び／又は少なくとも一つのポリマーをコーティングすることによる電荷輸送層（CTL）の製造も含む。

【0150】

本発明のポリマーは、任意の適切な、（コ）モノマー（類）、（コ）ポリマー（類）[ホモポリマー（類）を含む]、（コ）オリゴマー類[ホモオリゴマー（類）を含む]、及びそれらの混合物を含み得る少なくとも一つの適切なポリマー前駆体から製造できる。前記ポリマー前駆体は、本明細書中の式に示されている

ように、芳香族部分を含み、前記芳香族部分は、該又は各ポリマー前駆体と結合を形成して、直接結合を通じて鎖の伸長及び別の又は各ポリマー前駆体と任意の架橋を提供できる。ポリマー前駆体は常温常圧で実質的に不活性であり得る。重合は当業者に周知の任意の適切な手段によって開始されうる。例えば、適切な試薬の添加による化学的開始反応；触媒作用；開始剤使用後適切な波長で照射する光化学的開始反応；及び／又は熱開始反応である。適切な期間後、エンドキャッピング剤を加えて（好ましくは過剰に）重合を停止させる。

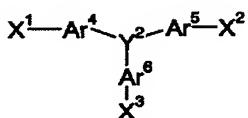
【0151】

従つて、本発明の別の態様において、場合により電子複写的に有効なエンドキャップされた高分子材料の製造法を提供する。該製造法は、

a) 式4：

【0152】

【化20】



式4

【0153】

[式中、

Y^2 は、独立して、N、P、S、As及び／又はSe、好ましくはNを表し；
 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 は、同じ又は異なってよいが、それぞれ独立して、重合条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応しない置換基によって置換されていてもよい、少なくとも1個の単核又は多核芳香族基を表し；
 X^1 及び X^2 は、同じ又は異なってよいが、それぞれ独立して脱離基を表し、前記脱離基は、重合条件下で、それらが結合している芳香族基とそれらに連結していない芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能にし（これにより、鎖の伸長及び場合により別の又は各ポリマー前駆体との任意の架橋結合が提供される）；そして

X^3 は、独立してH、カップリングに対して不活性の別の基、又は脱離基を表し、前記脱離基は、重合条件下で、それが結合している芳香族基とそれに連結していない芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能にし（これにより、鎖の伸長及び場合により別の又は各ポリマー前駆体との任意の架橋結合が提供される）]の少なくとも1個のポリマー前駆体（好ましくは少なくとも1個のモノマー）の重合を実施し；次いで、

b) 式5：

【0154】

【化21】

T-X⁴
式5

【0155】

[式中、

Tは、H及び／又はカルビル誘導ラジカル、好ましくは、H、重合条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応しない少なくとも1個の置換基によって置換されてもよいC₁₋₄₀ヒドロカルビル及び／又はC₅₋₄₀アリールを表し；

X⁴は、重合条件下で、Tと成長中のポリマー上の芳香族基との間で、結合を通じて直接的にカップリングを可能とし、その結果鎖をエンドキャップして連鎖停止を提供する、式5の化合物における少なくとも1個の基を表す]のエンドキャッピング剤を、実質的に重合を減ずるに足る量添加する（場合によりエンドキャッピング剤は過剰に添加する）；

ステップを含む。

【0156】

X^3 が、H、又はカップリングに対して不活性の別の基であれば、線状ポリマーが形成される。 X^3 が脱離基であれば、分枝及び／又は架橋ポリマーが形成される。

【0157】

好ましくは、重合（ステップ‘a’）がある量の式5のエンドキャッピング剤（連鎖停止剤）の存在下で実施及び／又は開始された場合、重合はさらに制御が

可能で、その結果、反応は所望の重合度まで進む。ポリマー前駆体に対するエンドキャッピング剤の比率が平均重合度を制御するであろうことは理解されよう。好ましくは、存在する場合、ステップ‘a’におけるエンドキャッピング剤に対するポリマー前駆体の各質量比は約5未満；最も好ましくは約0.001～約3；更に好ましくは約0.01～約2である（本明細書中の実施例も参照）。

【0158】

ステップ‘a’における重合開始とステップ‘b’における重合停止との間の時間間隔は、使用した特定の試薬に依存するが、通常は約30分～約100時間、好ましくは約1～約25時間、更に好ましくは約2～約10時間であり得る（本明細書中の実施例も参照）。エンドキャッピング剤は、重合開始中に存在することもでき、及び／又はステップ‘b’で最終停止する前に、重合中1回以上適切な分割量を加えることもできる。例えば、エンドキャッピング剤は、添加される全量の3分の1、4分の1、又は半分の量を、ステップ‘a’の開始（例えば）約1～約5時間後以降、適切な間隔（例えば1時間ごと）で加えることができる（本明細書中の実施例も参照）。

【0159】

好ましくは、ステップ‘a’で重合されるポリマー前駆体の初期量の、ステップ‘b’で重合を停止するために添加されるエンドキャッピング剤に対する各質量比は過剰である。更に好ましくは、前に示したポリマー前駆体／エンドキャッピング剤の比率の範囲内である（本明細書中の実施例も参照）。

【0160】

好ましくは、（示されているように）二価ラジカルを表す $A r^4$ 、 $A r^5$ 、及び $A r^6$ は、独立して、本明細書中の式1及び／又は2における一価ラジカル $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ について本明細書中にそれぞれ列挙されている基の二価の等価物を含み得る。 $A r^6-X^3$ も、本明細書中の式1及び／又は2における一価ラジカル $A r^3$ について本明細書中に示されているような一価の等価物を表す。

【0161】

同様に、Tは、末端置換基及び／又は本明細書中の式1、2及び3における R^1 及び R^2 として本明細書中に列挙されている二価ラジカルの一価の等価物を含み

得る。

【0162】

本発明のなお更なる態様は、上記製造法によって得られる任意のポリマーであつて、それらは電子複写的に有効なすべての異なる形態のそのようなポリマー及び／又はその中の部分を含む。

【0163】

線状でないポリマー、すなわち分枝、さらには架橋ポリマーの製造が所望であれば、該ポリマーは、少なくとも一つの三価の芳香族／反復単位を含むであろうことは理解されよう。すなわち、式4のポリマー前駆体において、 X^3 は重合条件下で、それが結合していない別の芳香族基とのカップリングで結合を形成することが可能な基を表す。

【0164】

好ましくは、重合は触媒の存在下で実施され、更に好ましくは該触媒はニッケルを含む。

【0165】

好ましくは、式5の連鎖停止剤は、式6の少なくとも一つのポリマー前駆体の全量の約1%～約50%、更に好ましくは約10%～約20%w/wの量存在する。

【0166】

好ましくは、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、独立して、少なくとも一つのハロ、更に好ましくはフルオロ、クロロ、及びヨード、最も好ましくはクロロから選ばれる。 X^1 ～ X^4 の少なくとも一つがブロモであれば、 X^1 ～ X^4 の少なくとも一つはブロモ以外のハロが好適であるのは言うまでもない。

【0167】

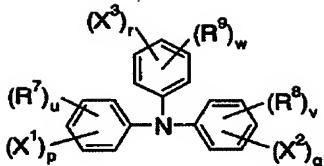
本発明のポリマーの重合度は、式5の連鎖停止剤に対する式4のポリマー前駆体のモル比で制御できる。

【0168】

好ましくは、式4の少なくとも一つのポリマー前駆体は、式6：

【0169】

【化22】



式6

【0170】

[式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれの場合において独立して、H、任意の置換基、及び置換されていてもよい C_{1-10} カルビル誘導基から選ばれる少なくとも一つの基を含み、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、重合条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応することができず；

$X^1 \sim X^3$ は、独立して、適切な脱離基を含み；

p 、 q 及び r は、独立して、0又は1を表し（ただし、これらのうちの少なくとも二つは1でなければならない）；

u 、 v 及び w は、独立して、0又は1～5の整数を表し（ただし、これらのうちの少なくとも二つは5以外でなければならない）；そして

$(p+u)$ ； $(q+v)$ ；及び $(r+w)$ は、いずれも0～5以下である（ただし、これらのうちの少なくとも三つは0以外でなければならない）]の少なくとも一つの化合物を含む。

【0171】

好ましくは、式6において：

$R^7 \sim R^9$ は、それぞれの場合において独立して、少なくとも一つの C_{1-15} カルビル誘導基を含み；

$X^1 \sim X^3$ は、それぞれの場合において独立して、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、置換されていてもよいアリールスルホニル、置換されていてもよい C_{1-8} アルキルスルホニル、及び／又はジアゾニウム塩を含む。

【0172】

更に好ましくは、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれの場合において独立して、アミノ（少なくとも1個の C_{1-4} アルキルによって置換されていてもよい）； C_{1-4} アルキル

(少なくとも1個のハロによって置換されていてもよい) 及び／又はC₁₋₄アルコキシ (少なくとも1個のハロによって置換されていてもよい) であり得；更に好ましくは、X¹～X³は、それぞれの場合において独立して、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、置換されていてもよいフェニルスルホニル、置換されていてもよいC₁₋₄アルキルスルホニル、及び／又はジアゾニウム塩 (好適な任意の置換基は少なくとも1個のメチル、ブロモ、フルオロ及び／又はニトロである) を含む。

【0173】

最も好ましくは、X¹～X³は、それぞれの場合において独立して、クロロ；ブロモ；4-メチルフェニルスルホニル；4-ブロモフェニルスルホニル；4-ニトロフェニルスルホニル；メチルスルホニル；トリフルオロメチルスルホニル；2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル；4-フルオロフェニルスルホニル；2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロブ-2-イルスルホニル；及び／又はジアゾニウム塩であり得る。

【0174】

さらに好適な式6のモノマーは、p及びqがどちらも1；rが0及び／又は1；u、v及び／又はwが独立して0、1及び／又は2；X¹、X²及びX³がC1；R⁷及びR⁸がどちらもメチル；及びR⁹が独立してメチル；2-メチル-プロブ-2-イル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチル及びジエチルアミノから選ばれるものである。

【0175】

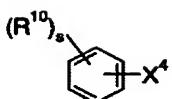
上記の製造法に用いられる特定のモノマーは、前に列挙したもの及び／又は本明細書中の実施例の製造に用いられるものである。

【0176】

好ましくは、式5のエンドキャッピング剤は、式7：

【0177】

【化23】



式7

【0178】

[式中、

R^{10} は、それぞれの場合において独立して、H、置換されていてもよいC₁₋₄₀カルビル誘導基、又は少なくとも一つの他の任意の置換基を含み、 R^{10} は、重合条件下でポリマー前駆体上の他の基と反応することができず、及び／又はポリマ一鎖を成長させることができず；

s は、0又は1～5の整数を表し；そして

X^4 は、適切な脱離基を含む] の少なくとも一つの化合物を含む。

【0179】

好ましくは、 R^{10} は、前に R^7 、 R^8 及び／又は R^9 について特定した任意の基を含む。

【0180】

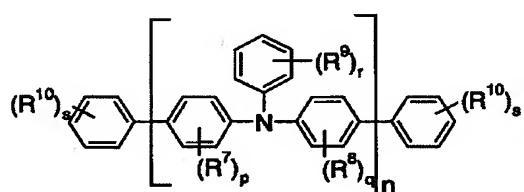
好ましくは、 X^4 は、前に X^1 、 X^2 及び／又は X^3 について特定した任意の基を含む。

【0181】

好ましくは、本発明の少なくとも一つのポリマー及び／又はCTMs（本発明の方法によって得られる）は、式8：

【0182】

【化24】



式8

【0183】

[式中、

$R^7 \sim R^{10}$ 、及びn、p、q、r及びsは、それぞれの場合において独立して
、本明細書中に示した基及び数値を表す] のエンドキャップされたポリマーを含
む。

【0184】

上記のように式8は線状ポリマーを示しており、これが好適であるのだが、本
発明の範囲内に入る一つのオプションは、 R^n が結合している少なくとも1個の
芳香環が一価（式8に示されている）ではなく二価であり、その結果、式8の少
なくとも一つのポリマーは線状ポリマー以外、すなわち分枝及び／又は架橋であ
る、というものである。

【0185】

本発明のまた更なる態様は、電子複写装置、前記装置用の光導電性部材；前記
装置用の部品及び／又は前記装置と共に使用する消耗品を提供するが、これらは
本明細書中に記載した本発明の少なくとも一つのポリマー及び／又はCTM組成
物を含む。装置は、写真複写機、プリンタ、場合によりレーザープリンタ、ファ
クシミリ機、スキャナ、及びコピー、ファクシミリ及び／又はスキャン用の多目
的装置の少なくとも一つから選ばれうる。光導電性部材は、感光ドラム及び／又
は感光ベルトから選ばれうる。

【0186】

電子複写装置、感光部材、部品、及び／又は消耗品は、電荷発生層（CGL）
を基板上に形成し；次いで該CGL上に、本発明の組成物及び／又は少なくとも
一つのポリマーを含む電荷輸送層（CTL）を形成するステップを含む方法によ
って製造されうる。

【0187】

本発明の別の態様は、本発明の少なくとも一つのポリマー及び／又はCTMを
、電子複写装置、前記装置用部品及び／又は前記装置と共に使用する消耗品の運
転及び／又は製造に、好ましくは電荷輸送の目的で使用することを提供する。

【0188】

本発明のポリマーは、従来技術のCTMsと比べて、CTMsとして著しく改善された電気的及び／又は機械的性能を示すことができる。

【0189】

従って、本発明の更なる態様は、本発明の少なくとも一つのポリマーを、電子複写用組成物、感光部材及び／又は電子複写装置に、電子複写性能を改善する目的で使用することを含む。電子複写性能は、多くの方法、例えば減衰露光、飛行時間(TOF)及び／又は残留電圧によって測定できるので、本発明のエンドキャップされた高分子CTMを実質的に同一量(%w/w)の公知CTM(例えば、TPDのような周知の小分子トリアリールアミン)と置き換えた類似の電子複写用組成物、感光部材又は電子複写装置と比較することができる。

【0190】

本発明を次の例および実験によりさらに説明する。便宜上、例は次のように構成した：

例1～11は、反復単位が異なる本発明のポリマーを示し；

例12～18は、末端基が異なる本発明のポリマーを示し；

例19～24は、鎖分枝度が異なる本発明のポリマーを示し；そして

例25～32は、分子量が異なる本発明のポリマーを示す。

【0191】

これらの製造例の後の実験部分に、本発明のCTL(本発明の1種以上のポリマーCTMを含む)の有利な電子複写性を例示する。便宜上、実験は次のように構成した；

実験1は、ポリマーCTMの異なる反復単位の関数としての本発明のCTLの電気的性質を示し；

実験2は、ポリマーCTMの異なる末端基の関数としての本発明のCTLの電気的性質を示し；

実験3は、ポリマーCTMの異なる鎖分枝度の関数としての本発明のCTLの電気的性質を示し；

実験4～6は、ポリマーCTMの異なる分子量の関数としての本発明のCTLの電気的性質を示し；

実験7および8は、CTL中のポリマーCTMの異なる濃度の関数としての本発明のCTLの電気的性質を示し；

実験9～11は、本発明のCTLの耐久性（耐摩耗性によって測定し、T_sで示す）を示し；

実験12～14は、CTL中の異なる成分（例えば結合剤樹脂）の関数としての本発明のCTLを示し；そして

表17～19には、本発明のCTLの様々な他の配合物を示す。

製造例1～32

断りがなかつたり、文脈から明らかに異ならなければ、本願明細書並びに次の例および実験に記載の百分率は、成分を加えた、すなわち成分がその一部となつてゐる、組成物の全体質量に対する成分の質量の百分率である。

【0192】

例における数平均分子量 (M_n) は、ポリスチレン標準に対して較正したゲル透過クロマトグラフィー (Waters 150CV) によって測定した。試料は、2つの「Polymer Labs. Mixed D」ゲルカラムを用いて1ml／分の速度でテトラヒドロフラン（以後、「THF」）中に流した。 M_n 値は、GPCスペクトルから決定し、およそその重合度（=ここで定義する通りのm）は、 M_n 値から末端基の質量を引き、そして反復単位の分子量で割ることによって計算した。

【0193】

また、便宜上、ポリマーの例は、反復単位のフェニル環上の置換基によって表示する（例えば、「3-メチルポリマー」）。

標準法

製造例では、次の標準法を用いて、本発明のポリマーを定められたモノマーおよび他の成分（例えば、末端キャッピング試薬）から製造する。反応容器（各例に明記する）は、オーバーヘッド攪拌機（または例に記載があるならば磁気攪拌機）および窒素ラインを備えており、窒素下でフレーム乾燥した。塩化ニッケル (II) (「A」 g)、亜鉛粉末 (「B」 g)、2, 2' -ビピリジル (「C」 g)、トリフェニルホスфин (「D」 g) および無水N, N-ジメチルアセト

アミド（「E」m1）を反応容器に入れた。混合物を室温（または例に記載があるならば他の温度）で攪拌すると、触媒の特色である深紅／褐色溶液が観察された。触媒を80°C（または例に記載があるならば他の温度）に温め、特定のアミンモノマー（「F」g）および末端キャッピング試薬（「G」g）を反応混合物に（例に記載されているならば任意に液体と共に）加えた。反応混合物の温度を維持し、「H」時間攪拌した。その後、さらに末端キャッピング試薬（「J」g）を加えた。得られた混合物をさらに1時間（または例に記載があるならば他の時間）攪拌して、ポリマーを確実に完全に末端キャップした。次に、反応を完了し、ポリマーを反応混合物から単離し、各例に記載のように精製して例示ポリマーの試料を得た。

【0194】

各例の「A」～「J」の値は以下の表1～4に示す。上記標準法のどのように小さい変更も各例に記載する。比較例としての本発明とは異なる各種ポリマーを製造するために、標準法を明細書中に記載のように変更した。

【0195】

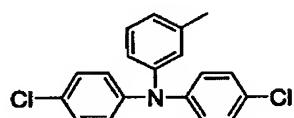
次の例1～11は、同じ末端キャッピング試薬（1-クロロ-3-メチルベンゼン）および各種モノマーで製造した本発明のポリマーを例示するものである。

例1（「3-メチルポリマー」）

1 (a) ビス-(N-4-クロロフェニル)-3-メチルフェニルアミン（例1(b)でモノマーとして用いられる）の製造。

【0196】

【化25】



【0197】

オーバーヘッド攪拌機、窒素ライン、および還流冷却器を取り付けたディーン・スターク装置を備えた丸底フラスコ（2リットル、四頸）に、1-アミノ-3

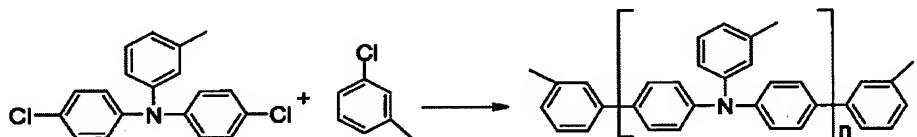
一メチルベンゼン (63.9 g)、1-ヨード-4-クロロベンゼン (356.0 g)、銅 (200 メッシュ、82.0 g)、18-クラウン-6 (36.0 g)、無水炭酸カリウム (300.0 g) および 1,2-ジクロロベンゼン (400 ml) を入れた。反応混合物を加熱 (190 °C) した。70 時間後、反応は HPLC 分析により完了したことが分かった。反応混合物を室温に冷却し、次いで、ジクロロメタン (以後、「DCM」と呼ぶ、400 ml) を反応フラスコに加えた。反応混合物を濾過して、全ての残留固体を除去し、濾過ケーキを DCM (200 ml) で洗浄した。有機抽出物を水で数回洗浄し、次いで減圧下で濃縮して油状物を得た。粗製油は、ヘキサン (600 ml) で溶離するカラムクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) によって精製した。濾液の体積は真空下で (200 ml に) 減少させた。これをメタノール (500 ml) に注ぎ入れた。得られた沈殿をメタノールから再結晶し、真空下、70 °C で乾燥して、無色固体として表題アミン (48.5 g、HPLC で測定した純度は > 99%) を得た。

【0198】

1 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー (例 1 (a) で製造したような) の重合による「3-メチルポリマー」の製造

【0199】

【化26】



【0200】

(触媒を 70 °C に温めた以外は)、アミンモノマー (例 1 (a) に記載のように製造した) および 1-クロロ-3-メチルベンゼン (末端キャッピング試薬として) を、表 1 を参照し前記標準法において用いた。反応容器は 500 ml 四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0201】

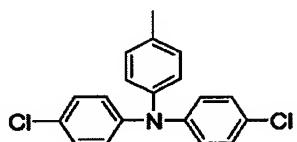
反応混合物を室温に冷却し、塩酸（2M、200ml）およびDCM（500ml）の攪拌混合物に加えた。得られた混合物は泡立った。混合物を真空下、シリカパッドに通して濾過して、残留固体を除去した。有機層を減圧下で濃縮し、蒸留水で数回洗浄した。得られた液体の体積を（～100mlに）減少させ、有機溶液をメタノール（500ml）に注ぎ入れた。得られた沈殿を集め、トルエン（100ml）に溶解し、炭素で処理した。次に、溶液を濾過し、メタノール（500ml）に注ぎ入れた。得られた沈殿を真空濾過によって集め、メタノール（100ml）、次いでヘキサン（100ml）で洗浄し、真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（5.7g）を得た： $M_n = 1,100$ ダルトン； $m = 4$ ；および $T_g = 117^\circ\text{C}$ 。

例2（「4-メチルポリマー」）

2 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルアミン（例2 (b) でモノマーとして用いられる）の製造

【0202】

【化27】



【0203】

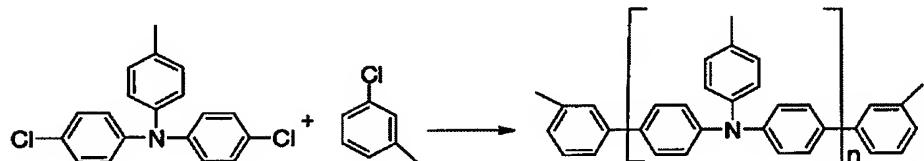
1-アミノ-4-メチルベンゼン（64.2g）を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、例1 (a) に記載の手順を繰り返した。HPLC分析で、反応が52時間後に完了したことが分かった。粗生成物は、ヘキサン（800ml）で溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）を用いて精製した。得られた生成物をエタノールおよびヘキサンから連続して再結晶し、真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として表題アミン（73.0g、HPLCで測定した純度は>99%）を得た。

【0204】

2 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例2 (a) で製造したような）の重合による「4-メチルポリマー」の製造

【0205】

【化28】



【0206】

(触媒を70°Cに温めた以外は)、アミンモノマー（例2 (a) に記載のように製造した）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は1リットル五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0207】

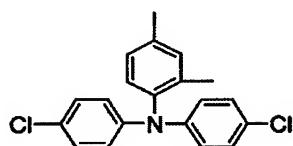
反応混合物を室温に冷却し、塩酸（2M、2リットル）およびDCM（1リットル）の混合物に注いだ。得られた混合物は泡立った。混合物を真空下、シリカパッドに通して濾過して、残留固体を除去し、有機層を蒸留水で数回洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（75ml）に溶解し、メタノール（1.5リットル）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、DCMとヘキサンとの混合物（体積比2:1）1.5リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。溶媒を減圧下で除去し、得られた沈殿をTHF/メタノールから沈殿させることによって（前記のように）さらに2回精製し、真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として次のような特性を有する表題ポリマー（20.2g）を得た： $M_n = 900$ ダルトン； $m = 3$ ； $T_g = 102^\circ\text{C}$ ；およびC1含有率3.0%w/w。

例3（「2, 4-ジメチル」ポリマー）

3 (a) ビス (N-4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミン (例3 (b) でモノマーとして用いられる) の製造

【0208】

【化29】



【0209】

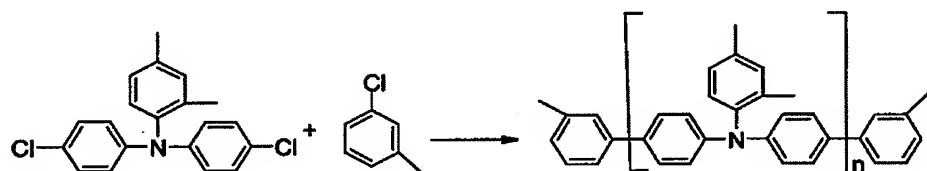
1-アミノ-2,4-ジメチルベンゼン (72.6 g) を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、例1 (a) に記載の方法を繰り返した。HPLC分析で、反応が74時間後に完了したことが分かった。粗生成物は、ヘキサン (800 ml、シクロヘキサンも使用しうる) で溶離するカラムクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) により精製した。得られた生成物をTHF/メタノールから再結晶し (例2 (b) に記載のように)、濾過によって集め、真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として表題アミン (119.5 g、HPLCで測定した純度は>99%)を得た。

【0210】

3 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー (例3 (a) で製造したような) の重合による「2,4-ジメチルポリマー」の製造

【0211】

【化30】



【0212】

アミンモノマー (例3 (a) に記載のように製造した) および1-クロロ-3-

一メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は2リットル五頭反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0213】

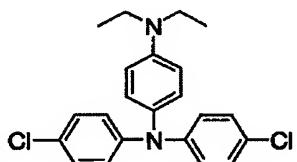
反応混合物を室温に冷却し、DCM（1.5リットル）と蒸留水（1.5リットル）との混合物に注いだ。濃塩酸（300ml）を30分かけて混合物に滴加して、過剰の亜鉛を破壊した。得られた混合物は泡立った。有機層を50%水酸化ナトリウム溶液（200ml）で洗浄し、真空下、シリカパッドに通して濾過して、残留固体を除去し、蒸留水で数回洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（500ml）に溶解し、メタノール（2リットル）に注いで沈殿を形成した。THF／メタノール沈殿（前記の通りの）を2回繰り返して、オフホワイト色の固体（65g）を得た。これを500mlのDCMとヘキサンとの混合物（体積比3:2）に溶解し、DCMとヘキサンとの混合物（体積比3:2）1.5リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。過剰の溶媒を除去し、得られた固体をTHF（500ml）に溶解し、溶液をメタノール（2リットル）に注ぎ入れた。得られた沈殿を集め、真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として次のような特性を有する表題ポリマー（62g）を得た： $M_w = 1,800$ ダルトン； $m = 6$ ； $T_g = 171^\circ\text{C}$ ；およびC1含有率<0.5%w/w。

例4（「4-N,N-ジエチルアミノ」ポリマー）

4 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-4-(N',N'-ジエチル)アミノフェニルアミン（例4 (b) でモノマーとして用いられる）の製造

【0214】

【化31】



【0215】

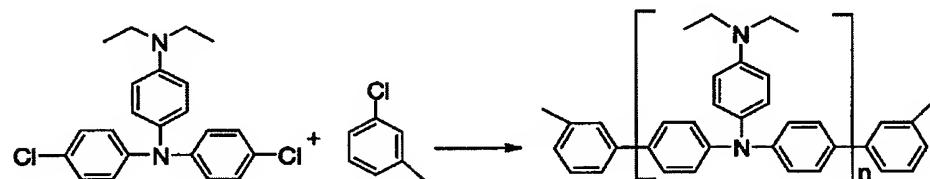
冷却器、窒素送入口およびオーバーヘッド機械攪拌機を備えた250ml多頸反応フラスコに、1-(N,N-ジエチルアミノ)-4-アミノベンゼン(9.0g)、1-ヨード-4-クロロベンゼン(4.0g)、水酸化カリウム(24.64g)、塩化銅(I)(0.59g)、1,10-フェナントロリン(1.58g)およびトルエン(150ml)を入れた。反応混合物を攪拌しながら窒素雰囲気下、105°Cに急速加熱した。次に、この混合物を還流下、23時間、この温度に維持し、その後、1-ヨード-4-クロロベンゼン(1.3g)を加えた。27時間後に反応を停止し、室温に冷却した。反応混合物を、トルエン(150ml)および水(100ml)を含むビーカーに移した。冰酢酸を用いてpHを中性にし、次に、有機相を分離し、水(100ml)で2回洗浄した。有機溶液をシリカ(1.5g)と共に攪拌し、トルエン(1リットル)で溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって精製した。有機濾液と一緒にし、減圧下濃縮して黄色油状物を得た。油状物をシリカに吸収し、ヘキサンとトルエンとの混合物(各々の初期体積比は4:1であるが、混合物中のトルエン濃度は溶離の進行につれて徐々に高くなる)で溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって精製して、表題アミン(7.5g)を得た。

【0216】

4(b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例4(a)で製造したような)の重合による「4-N,N-ジエチルアミノポリマー」の製造

【0217】

【化32】



【0218】

[モノマーおよび初期末端キャッピング剤を無水N,N'-ジメチルアセトアミド(50ml)の溶液に加えた以外は]、アミンモノマー(例4(a)に記載

のように製造した) および1-クロロ-3-メチルベンゼン(末端キャッピング試薬として)を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0219】

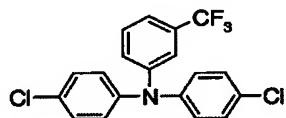
反応混合物を冷却し、DCM(500ml)、濃塩酸(75ml)および水(500ml)の混合物に加えた。2相混合物を分離し、水性フラクションを廃棄した。有機溶液を焼結ガラスに通して濾過し、全ての有機物質が溶解するまで、残留物をDCM、トルエン、次いでメタノールで洗浄した。有機フラクションと一緒にし、減圧下で濃縮して粘性油状物を得た。油状物をアセトン(500ml)に滴加して白色沈殿を形成した。これは空気中で急速に着色した。沈殿を最少量の温メタノールに溶解し、そしてアセトン(500ml)中に沈殿を形成させた。形成した固体を濾過によって集め、真空下、70°Cで乾燥して表題ポリマーを得た。これはトルエン、DMCおよびTHFにほんの少し溶解性であることが分かった。

例5(「3-トリフルオロメチル」ポリマー)

4(a) ビス(N-4-クロロフェニル)-3-トリフルオロメチルフェニルアミン(例5(b)でモノマーとして用いられる)の製造

【0220】

【化33】



【0221】

1-アミノ-3-トリフルオロメチルベンゼン(96.7g)を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、例1(a)に記載の方法を繰り返した。反応混合物を19時間、180°Cに加熱し、その後、HPLC分析で反応が完了したことが分かった。粗生成物をメタノールから再結晶し、真空下、メタ

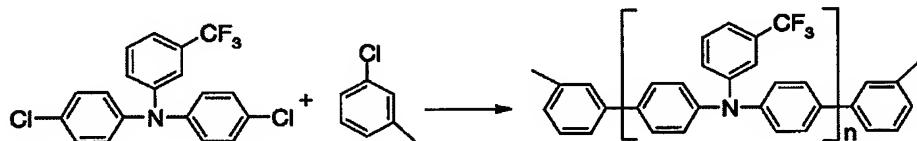
ノールと共にシリカパッドに通す温濾過によって精製した。得られた固体をメタノールから再結晶し、真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として表題アミン（130.0 g、HPLCで測定した純度は>99%）を得た。

【0222】

5 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例5 (a) で製造したような）の重合による「3-トリフルオロオロメチルポリマー」の製造

【0223】

【化34】



【0224】

(末端キャッピング試薬の最終添加後、反応混合物を2時間加熱した以外は)、アミンモノマー（例5 (a) に記載のように製造した）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は250ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0225】

反応混合物を室温に冷却し、DCMと2M塩酸との混合物（体積比1:2）1リットルに注いだ。得られた混合物は泡立った。有機層を分離し、真空下、シリカパッドに通して濾過して、残留固体を除去し、蒸留水で数回洗浄した。過剰の溶媒を減圧下で除去し、得られた黄色油状物をTHF（50ml）に溶解した。溶液をメタノール（500ml）にゆっくり注ぎ、得られた沈殿を真空濾過によって集め、DCMとヘキサンとの混合物（体積比2:1）60mlに溶解した。溶液をDCMとヘキサンとの混合物（体積比2:1）500mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。過剰の溶媒を減圧下で除去し、THF/メタノール沈殿（前記のような）をさらに2回繰り返し

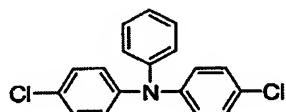
て生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、無色の固体として次のような特性を有する表題ポリマー（10.5 g）を得た： $M_n = 3,900$ ダルトン； $m = 12.0$ ；および $T_g = 149^\circ\text{C}$ 。

例6（「非置換」ポリマー）

6 (a) ビス (N-4-クロロフェニル) フェニルアミン（例6 (b) でモノマーとして用いられる）の製造

【0226】

【化35】



【0227】

オーバーヘッド攪拌機および窒素ラインを備えた反応フラスコ（1リットル、四頸）に、アミノベンゼン（27.9 g）、1-ヨード-4-クロロベンゼン（178.0 g）、銅（200メッシュ、41.4 g）、18-クラウン-6（15.0 g）、無水炭酸カリウム（150.0 g）および1,2-ジクロロベンゼン（200ml）を入れた。反応混合物を43時間、180°Cに加熱した。その後、HPLC分析により反応が完了したことが分かった。過剰の溶媒を減圧下で除去し、トルエン（500ml）を粗製混合物に110°Cで加えた。冷却し、残留固体を真空下、シリカパッドに通す濾過によって除去し、濾過ケーキをトルエン（200ml）で洗浄した。有機濾液を蒸留水（500ml）、塩酸（0.5M、500ml）、次いで蒸留水（2×500ml）で連続洗浄した。溶媒を減圧下で除去し、得られた油状物をヘキサン（100ml）に溶解し、次にシリカパッドに通して濾過した。ヘキサンを減圧下で除去し、得られた残留物をエタノール（×2）から再結晶し、真空下で乾燥して、無色固体として表題アミン（55.0 g、HPLCで測定した純度は>99%）を得た。

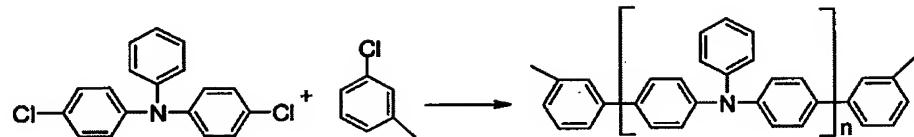
【0228】

6 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用

いるアミンモノマー（例6（a）で製造したような）の重合による「非置換ポリマー」の製造

【0229】

【化36】



【0230】

（触媒を70°Cに温めた以外は）、アミンモノマー（例6（a）に記載のように製造した）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は磁気攪拌機を備えた100ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0231】

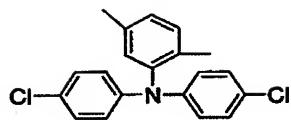
反応混合物を室温に冷却し、シリカゲルのパッドを通して濾過して、残留固体を除去した。濾液を濃縮し、得られた固体をDCMと2M塩酸との混合物（体積比1:9）1リットルに注いだ。得られた混合物は泡立った。有機層の体積を（～100mlに）減らし、そしてメタノール（500ml）に注いだ。得られた沈殿をDCM（200ml）に溶解し、塩酸（0.5M、200ml）および蒸留水（4×250ml）で連続洗浄した。過剰の溶媒を除去し、得られた固体をメタノールで数回洗浄し、真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（5.0g）を得た：M_w=900ダルトン；m=3.0；およびC1含有率<0.5%w/w。

例7（「2,5-ジメチルポリマー」）

7 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-2,5-ジメチルフェニルアミン（例7（b）でモノマーとして用いられる）の製造

【0232】

【化37】



【0233】

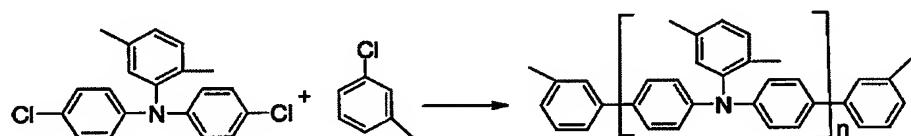
1-アミノ-2, 5-ジメチルベンゼン (72. 6 g) を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、例1 (a) に記載の方法を繰り返した。HPLC分析で反応が96時間後に完了したことが分かった。粗生成物はヘキサンとDCMとの混合物（体積比16:1）1.5リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮し、得られた淡いオレンジ色の固体をアセトンとメタノールとの混合物から再結晶し、真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として表題アミン (108. 3 g、HPLCで測定した純度は99%)を得た。

【0234】

7 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例7 (a) で製造したような）の重合による「2, 5-ジメチルポリマー」の製造

【0235】

【化38】



【0236】

[触媒混合物を80°Cで初めに攪拌すること；並びにモノマーおよび初期末端キャッピング剤を無水トルエン (100ml) に加えること以外は]、アミンモノマー（例7 (a) に記載のように製造した）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応

混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0237】

反応混合物を室温に冷却し、濃塩酸（40ml）を混合物に注意深く加えて、過剰の亜鉛を破壊した。得られた混合物は泡立った。蒸留水（100ml）およびDCM（100ml）を加え、有機層を分離した。有機抽出物を真空下、シリカパッドに通して濾過して、残留固体を除去し、蒸留水（2×100ml）、次いで炭酸水素ナトリウム（2M、2×100ml）で連続洗浄した。溶媒を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（20ml）に溶解し、メタノール（500ml）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、DCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）50mlに溶解した。生成物は、DCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）400mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。THF/メタノール沈殿（前記のような）を2回繰り返し、得られた沈殿を集め、真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（9.6g）を得た： $M_n = 2,200$ ダルトン；および $m = 7$ 。

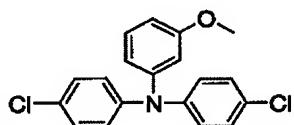
例8（「3-メトキシポリマー」）

8 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-3-メトキシフェニルアミン（

例8 (b) でモノマーとして用いられる）の製造

【0238】

【化39】



【0239】

オーバーヘッド攪拌機、温度計、窒素ライン、および還流冷却器を取り付けたディーン・スターク装置を備えた反応フラスコ（2リットル、五頸）に、1-メトキシ-3-アミノベンゼン（26.9g）、1-ヨード-4-クロロベンゼン（130.1g）、銅（200メッシュ、41.6g）、18-クラウン-6（

14.4 g)、無水炭酸カリウム(108.5 g)および1,2-ジクロロベンゼン(150 ml)を入れた。反応混合物を190°Cに加熱した。20時間後、HPLC分析により反応が完了したことが分かった。

【0240】

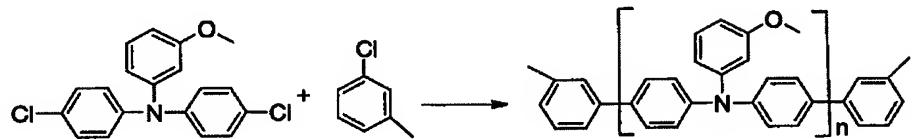
反応混合物を室温に冷却し、DCM(500 ml)を反応フラスコに加えた。反応混合物を濾過して全ての残留固体を除去し、濾過ケーキをDCM(500 ml)で洗浄した。有機抽出物を水で数回洗浄して、減圧下で濃縮して、暗褐色油状物を得た。粗生成物は、ヘキサンとDCMとの混合物(体積比3:1)1リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって精製した。濾液の体積を真空下で(200 mlに)減じ、そしてメタノール(500 ml)に注いだ。得られた沈殿をエタノールおよびブタン-1-オールから連続再結晶し、真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として表題アミン(23.3 g、HPLCで測定した純度は98.9%)を得た。

【0241】

8(b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例8(a)で製造したような)の重合による「3-メトキシポリマー」の製造

【0242】

【化40】



【0243】

(末端キャッピング試薬の最後の添加の後、反応混合物を2時間加熱すること以外は)、アミンモノマー(例8(a)に記載のように製造した)および1-クロロ-3-メチルベンゼン(末端キャッピング試薬として)を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は250 ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0244】

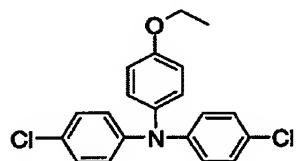
反応混合物を室温に冷却し、DCMと2M塩酸との攪拌混合物（体積比1:9）1リットルに注いだ。得られた混合物は泡立った。有機層を分離し、真空下、シリカパッドに通して濾過した。溶液をメタノール（500ml）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、THF（50ml）に溶解し、メタノール（500ml）に注いだ。THF/メタノール沈殿（上記のような）を繰り返し、得られた沈殿を集め、真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（6.8g）を得た： $M_n = 2,400$ ダルトン； $m = 8$ ；およびC1含有率<0.5%w/w。

例9（「4-エトキシポリマー」）

9 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-4-エトキシフェニルアミン（例9(b)でモノマーとして用いられる）の製造

【0245】

【化41】



【0246】

オーバーヘッド攪拌機、温度計、窒素ライン、および還流冷却器を取り付けたディーン・スターク装置を備えた反応フラスコ（2リットル、五頸）に、1-エトキシ-4-アミノベンゼン（20.0g）、1-ヨード-4-クロロベンゼン（105.0g）、銅（200メッシュ、27.8g）、18-クラウン-6（9.7g）、無水炭酸カリウム（60.4g）および1,2-ジクロロベンゼン（300ml）を入れた。反応混合物を45時間、190°Cに加熱した後、HPLC分析により反応が完了したことが分かり、深紫色からくすんだ緑色への色の変化が観察された。混合物を室温に冷却し、トルエン（500ml）を反応フラスコに加えた。得られた溶液を濾過し、次に、水（2×500ml）で洗浄した。有機抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、そして濃縮して深紫色

の粘性油状物を得た。

【0247】

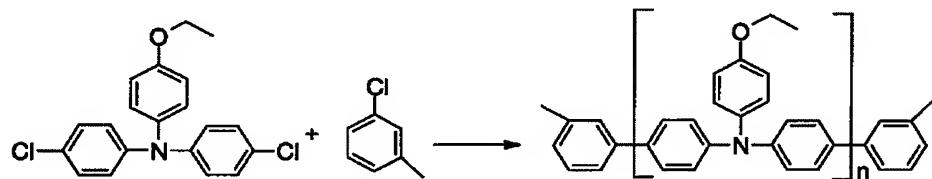
上記の製造を繰り返し、粗生成物と一緒にし、次のように精製した。粗生成物をヘキサン（200ml）に溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物（体積比7:3）1リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。ヘキサン（1リットル）で溶離する分別カラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラムを用いる）によりさらに精製して、淡黄色粘性油状物として表題アミン（20.0g、HPLCで測定した純度は83%）を得た。

【0248】

9 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例9（a）で製造したような）の重合による「4-エトキシポリマー」の製造

【0249】

【化42】



【0250】

[モノマーおよび初期末端キャッピング試薬を溶液として無水N,N-ジメチルアセトアミド（50ml）に加えること、および末端キャッピング剤の最後の添加の後、反応混合物を16時間加熱すること以外は）、アミンモノマー（例9（a）に記載のように製造した）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0251】

反応混合物を室温に冷却し、DCM（200ml）と濃塩酸（40ml）との

搅拌混合物に加えた。有機溶液を蒸留水で数回洗浄し、そして減圧下で油状物に濃縮した。得られた油状物をTHF(50ml)に溶解し、メタノール(200ml)に滴加した。得られた沈殿を真空濾過によって集め、空気乾燥し、最少量のDCMに溶解し、次に、溶液が少し不透明になるまで、ヘキサンを加えた。溶液は、DCMとヘキサンとの混合物(体積比4:1)800mlで溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって精製した。有機フラクションと一緒にし、体積を(～100mlに)減じ、炭酸カリウム溶液(1M、100ml)で洗浄し、濃縮して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF(50ml)に溶解し、メタノール(1.5リットル)に滴加した。得られた沈殿を真空濾過によって集め、真空下、70℃で乾燥して、オフホワイト色の固体として次のような特性を有する物質[A](8.2g)として表題ポリマーを得た: M_n=1, 200ダルトン; m=4; およびC1含有率<0.5%w/w。

【0252】

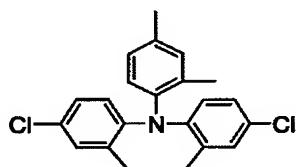
物質[A]の2g試料をTHF(20ml)に溶解し、メタノール(200ml)に滴加した。得られた沈殿を真空濾過によって集め、真空下、70℃で乾燥して、表題ポリマーのさらなる試料を物質[B](1.8g)として得た。

例10(「ジ(2'-メチル)/2,4-ジメチルポリマー」)

10 (a) ビス(N-2-メチル-4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミン(例10(b)でモノマーとして用いられる)の製造

【0253】

【化43】



【0254】

オーバーヘッド搅拌機、窒素ライン、および還流冷却器を取り付けたディーン・スターク装置を備えた反応フラスコ(2リットル、四頸)に、2,4-ジメチルアニリン(18.8g)、1-ヨード-2-メチル-4-クロロベンゼン(9

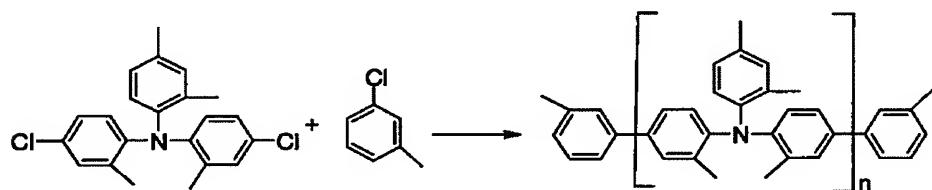
8.0 g)、銅 (22.3 g)、18-クラウン-6 (9.5 g)、無水炭酸カリウム (78.1 g) および 1,2-ジクロロベンゼン (350 ml) を入れた。反応混合物を 144 時間、200°C に加熱した後、HPLC 分析により反応が完了したことが分かった。反応混合物を室温に冷却した後、DCM (400 ml) を反応フラスコに加え、次に混合物を真空下、シリカパンドに通して濾過して、残留固体を除去し、さらに DCM (400 ml) で洗浄した。DCM 抽出物を水で数回洗浄し、溶媒を減圧下で除去して褐色油状物を得た。粗生成物は、ヘキサン (500 ml) で溶離するフラッシュクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) によって精製した。ヘキサンフラクションを減圧下で濃縮して黄色油状物を得た。これは一晩放置 (0~4°C、~16 時間) すると固化した。固体をメタノールから 2 回再結晶して、オフホワイト色の結晶を得た。これをヘキサンで溶離するカラムクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) によって精製して、無色油状物を得た。これは一晩放置 (0~4°C) すると固化した。固体をメタノールから再結晶し、真空下、70°C で乾燥して、無色固体として表題アミン (11.0 g、HPLC で測定した純度は >99%) を得た。

【0255】

10 (b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー (例 10 (a) で製造したような) の重合による「ジ(2'-メチル)/2,4-ジメチルポリマー」の製造

【0256】

【化44】



【0257】

(末端キャッピング試薬の最後の添加の後、反応混合物を一晩 (~16 時間) 加熱した以外は)、アミンモノマー (例 10 (a) に記載のように製造した) お

より1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表1を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0258】

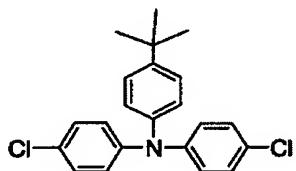
反応混合物を室温に冷却し、DCM（250ml）を加え、その後、濃塩酸（17ml）を徐々に加えた。得られた混合物は泡立った。有機層を分離し、炭酸カリウム溶液（0.5M、500ml）および蒸留水（4×1リットル）で連続洗浄した。溶媒を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（100ml）に溶解し、メタノール（500ml）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、ヘキサンとDCMとの混合物（体積比1:2）600mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮し、そしてTHF/メタノール沈殿（上記のような）によって2回精製して、オフホワイト色の固体を得た。固体は、ヘキサンとDCMとの混合物（体積比1:2）1リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）、次いでTHF/メタノール沈殿（上記のような）によってさらに精製して生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（6.5g）を得た：M_n=1,900ダルトン；m=6；およびC1含有率<0.5%w/w。

例11 「4-[2-メチルプロブ-2-イル]」ポリマー

11 (a) ビス(N-4-クロロフェニル)-4-(2-メチルプロブ-2-イル)フェニルアミン(例11(b)でモノマーとして用いられる)の製造

【0259】

【化45】



【0260】

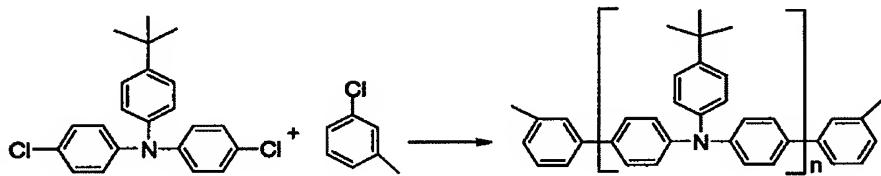
1-アミノ-4-(2-メチルプロパー2-イル)ベンゼン(89.5g)を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、上記例1(a)に記載の方法を繰り返した。反応は46時間後に完了したことが分かった。粗生成物は、ヘキサンで溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって得た。蒸留(81~83°C、1mmHg)を行って不純物を除去したところ、表題アミンが蒸留フラスコに淡黄色油状物として残った。

【0261】

11(b) 1-クロロ-3-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例11(a)で製造したような)の重合による「4-(2-メチルプロパー2-イル)」ポリマーの製造

【0262】

【化46】



【0263】

モノマー(例11(a)に記載のように製造した)および1-クロロ-3-メチルベンゼン(末端キャッピング試薬として)を、以下の表1を参照し前記標準法において用いて(例えば、例1(b)に記載の量を用いて)、反応混合物を得た。これを処理して[例えば、例1(b)に記載のように]、表題ポリマーの試料を得た。

【0264】

【表2】

表 1
(各種モノマー、1-クロロ-3-メチルベンゼン末端キャッピング剤)

例	A	B	C	D	E	F	G	H	J
1(b)	0.2g	10.0g	0.3g	10.0g	70ml	10.0g	8.0g	7hr	4.0g
2(b)	0.5g	32.7g	1.0g	21.0g	400ml	52.0g	10.1g	3hr	2.0g
3(b)	1.0g	59.1g	1.8g	39.3g	750ml	102.7g	19.0g	5hr	9.5g
4(b)	0.1g	4.0g	0.1g	1.2g	50ml	7.5g	1.2g	94hr	3.0g
5(b)	0.1g	8.1g	0.2g	5.2g	100ml	18.4g	0.6g	2hr	5.0g
6(b)	0.2g	6.0g	0.2g	6.0g	60ml	10.0g	4.0g	7hr	4.0g
7(b)	0.2g	10.0g	0.3g	3.2g	100ml	16.8g	3.0g	5hr	4.0g
8(b)	0.1g	8.2g	0.2g	5.2g	80ml	11.6g	1.3g	6hr	2.0g
9(b)	0.1g	5.7g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	1.8g	5hr	3.5g
10(b)	0.1g	5.5g	0.2g	3.6g	100ml	10.2g	1.7g	6hr	0.3g

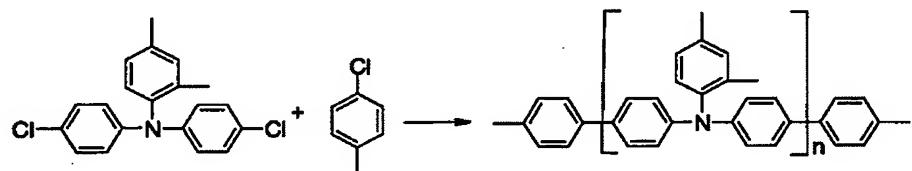
【0265】

例12～18では、[例18がモノマーとしてのビス(N-4-クロロフェニル)フェニルアミンから製造した以外は]、同じモノマー[ビス(N-4-クロロフェニル)-2,4ジメチルフェニルアミン]および各種末端キャッピング試薬を用いて製造した本発明のポリマーを例示する(表2参照)。

例12 1-クロロ-4-メチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例3(a)で製造したような)からの「2,4ジメチルポリマー」の製造

【0266】

【化47】



【0267】

[触媒を約1時間かけてゆっくり形成すること；無水トルエン(100ml)で温める前に、モノマーおよび初期末端キャッピング試薬を触媒に加えること；並びに最後の末端キャッピング試薬の添加後、反応混合物を16時間加熱すること

と以外は]、ビス(N-4-クロロフェニル)-2,4ジメチルフェニルアミン(例3(a)に記載のように製造した)(モノマーとして)および1-クロロ-4-メチルベンゼン(末端キャッピング試薬として)を、表2を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0268】

反応混合物を室温に冷却し、そして濃塩酸(200ml)をゆっくり加えた。得られた混合物は泡立った。反応混合物をDCM(500ml)で希釈し、50%水酸化ナトリウム溶液(500ml)および水(2×500ml)で連続洗浄した。有機抽出物を減圧下で濃縮し、黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF(100ml)に溶解し、メタノール(500ml)にゆっくり注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、THF/メタノール沈殿(上記のような)をさらに2回繰り返して淡黄色固体を得た。

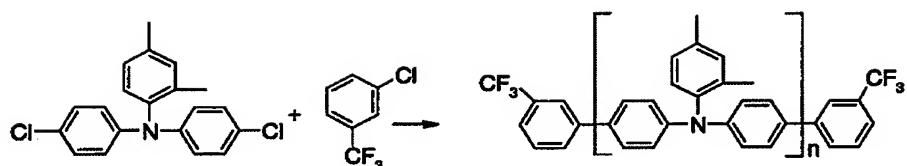
【0269】

得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物(体積比1:3)200mlに溶解し、ヘキサンとDCMとの各混合物(各々500ml、500mlおよび200ml; 体積比3:1、2:1および1:1)で連続して3回溶離する勾配カラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)により精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮し、得られた生成物を真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として次のような特性を有する表題ポリマー(2.9g)を得た: M_n=1,300ダルトン; m=4; およびC1含有率=3.3%w/w。

例13 1-クロロ-3-トリフルオロメチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例3(a)で製造したような)からの「2,4ジメチルポリマー」の製造

【0270】

【化48】



【0271】

[触媒を約1時間かけてゆっくり形成すること；および無水トルエン（100m^l）で温める前に、モノマーおよび初期末端キャッピング剤を触媒に加えること以外は]、ビス（N-4-クロロフェニル）-2,4-ジメチルフェニルアミン（例3（a）に記載のように製造した）（モノマーとして）および1-クロロ-3-トリフルオロメチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表2を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500m^l五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を、淡黄色固体が得られるまで、（THF／メタノール沈殿手順を計2回行ったこと以外は）、正確に例12に記載のよう処理し、そして次のように精製した。

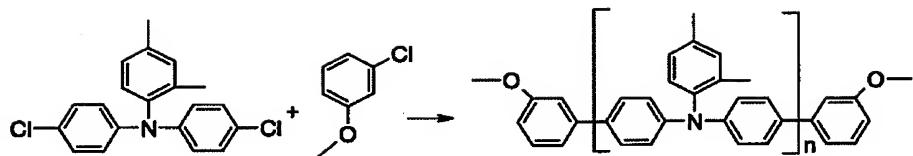
【0272】

得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物（体積比1：2）200m^lに溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物（体積比2：1）3リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）により精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮し、真空下、70℃で乾燥して、無色固体として次のような特性を有する表題ポリマー（5.1g）を得た： $M_n = 2,200$ ダルトン； $m = 7$ ；およびC1含有率=1.8%w/w。

例14 1-クロロ-3-メトキシベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例3（a）で製造したような）からの「2,4-ジメチルポリマー」の製造

【0273】

【化49】



【0274】

ビス（N-4-クロロフェニル）-2,4-ジメチルフェニルアミン（例3（a）に記載のように製造した）（モノマーとして）および1-クロロ-3-メトキシベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表2を参照し前記標準法において用い、かつ例13において変更した通りに正確に用いた。このようにして得た反応混合物を、淡黄色固体が得られるまで、正確に例13に記載のように処理し、そして次のように精製した。

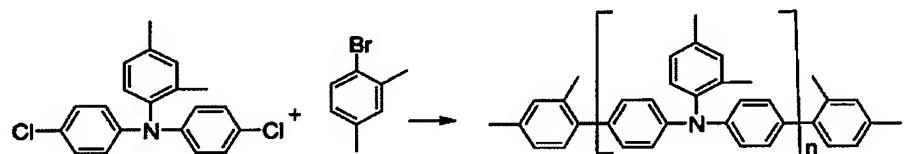
【0275】

得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）200mlに溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物（体積比2:1）2リットルで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）により精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮して無色固体を形成し、これをTHF／メタノールから沈殿し（上記のように）、真空下、70℃で乾燥して、次のような特性を有する表題ポリマー（10.6g）を得た： $M_n = 2,000$ ダルトン； $m = 7$ ；およびC1含有率<0.5%w/w。

例15 1-ブロモ-2,4-ジメチルベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例3（a）で製造したような）からの「2,4-ジメチルポリマー」の製造

【0276】

【化50】



【0277】

(反応が非常に遅く進むことがHPLCで分かったので、反応混合物を3日間80°Cに加熱したこと；および最終末端キャッピング試薬（「J」）を反応混合物に加えなかったこと以外は）、ビス（N-4-クロロフェニル）-2,4ジメチルフェニルアミン（例3（a）に記載のように製造した）（モノマーとして）および1-ブロモ-2,4ジメチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表2を参照し前記標準法において、例13で変更した通りに用いた。このようにして得た反応混合物を、淡黄色固体が得られるまで、正確に例13に記載のように処理し、そして次のように精製した。

【0278】

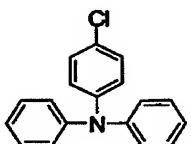
得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）200mLに溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物で2回（各々1リットルおよび1.5リットル；体積比は2:1および1:1）連続溶離する勾配カラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）により精製した。濾液を減圧下で濃縮して淡黄色固体を得た。これをTHF／メタノールから沈殿し（上記のように）、真空中、70°Cで乾燥して、次のような特性を有する表題ポリマー（9.2g）を淡黄色固体として得た： $M_n = 3,300$ ダルトン； $m = 11$ ；Cl含有率<0.5%w/w；およびBr含有率<1.5%w/w。

例16 (N-4-クロロフェニル)ジフェニルアミンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（例3（a）で製造したような）からの「2,4-ジメチルポリマー」の製造

16 (a) (N-4-クロロフェニル)ジフェニルアミン（例16（b）で末端キャッピング試薬として用いられる）の製造

【0279】

【化51】



【0280】

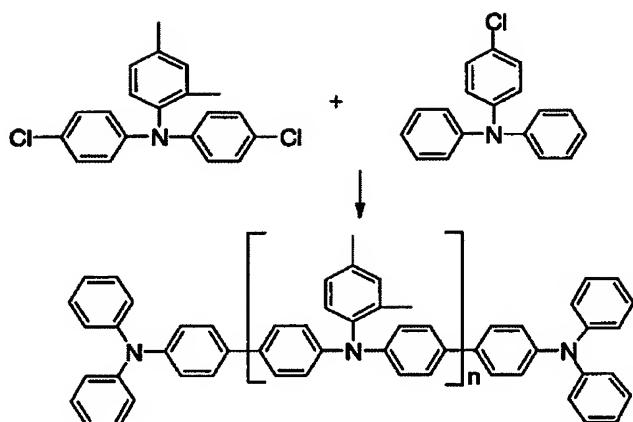
オーバーヘッド攪拌機、窒素ライン、水冷却器を取り付けたディーン・スターク装置、および温度計を備えた反応フラスコ（500ml、四頸）を窒素下、フレーム乾燥した。ジフェニルアミン（50.0g）、1-ヨード-4-クロロベンゼン（106.0g）、18-クラウン-6（15.5g）、無水炭酸カリウム（147.0g）、銅粉末（200メッシュ、40.0g）および1, 2-ジクロロベンゼン（500ml）を反応フラスコに入れた。攪拌しながら反応混合物を44時間、170°Cに加熱した後、HPLC分析で出発アミンが完全に消費されたことが分かった。反応混合物を室温に冷却し、真空下、シリカゲルパッドに通して濾過して残留固体を除去し、DCM（500ml）で洗浄した。褐色の濾液を減圧下で濃縮して褐色油状物を得た。これは1, 2-ジクロロベンゼンで「湿って」いた。残留物をDCM（300ml）で希釈し、水（3×600ml）で洗浄した。有機抽出物を濃縮して褐色油状物を得た。これは放置すると固化した。粗生成物を酢酸エチル（150ml）に溶解し、次にヘキサン（450ml）で希釈し、真空下、シリカパッドに通して濾過した。濾液を濃縮して褐色油状物を得た。これは放置すると固化した。次に粗生成物を温ヘキサン（500ml）に溶解し、真空下、シリカパッドに通して濾過し、温シクロヘキサン（1リットル）で洗浄した。濾液を減圧下で濃縮して淡黄色油状物を得た。これは放置すると、不透明なペーストに固化した。ペーストをDCM（200ml）に溶解し、減圧下で濃縮して無色の固体（96.8g）を得た。無色の固体は、THF（150ml）に溶解し、そしてメタノール（200ml）から沈殿させることによって精製した。得られた沈殿を真空濾過によって集め、真空下、70°Cで乾燥して、無色の固体として表題アミン（66.0g、HPLCで測定した純度は>99%）を得た。

【0281】

16 (b) (N-4-クロロフェニル) ジフェニルアミン（例16 (a) で製造したような）を末端キャッピング試薬として用いる「2, 4-ジメチルポリマー」（例3 (a) で製造したような）の製造

【0282】

【化52】



【0283】

ビス(4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミン(例3(a)に記載のように製造した)(モノマーとして)および(4-クロロフェニル)ジフェニルアミン(例16(a)に記載のように製造した)(末端キャッピング試薬として)を、表2を参照し前記標準法において、例13で変更した通りに用いた。このようにして得た反応混合物を、淡黄色固体が得られるまで、(黄色油状物ではなく黄色ガムが形成される以外は)、正確に例13に記載のように処理し、次のように精製した。

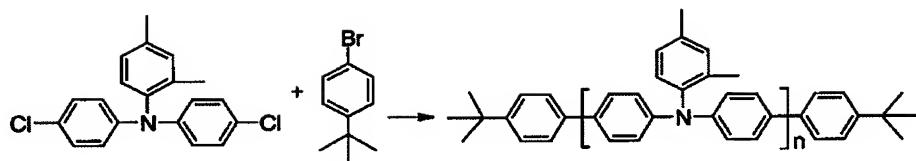
【0284】

得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物(体積比1:1)300mlに溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物で2回(700ml、次いで2リットル、各体積比は2:1および1:1)連続溶離する勾配カラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)により精製した。濾液を減圧下で濃縮して淡黄色固体を得た。これをTHF/メタノールから沈殿し(上記のように)、真空下、70°Cで乾燥して、次のような特性を有する表題ポリマー(10.0g)を淡黄色固体として得た: M_n=2,500ダルトン; m=7; およびC1含有率<0.5%w/w。

例17 1-ブロモ-4-(2-メチルプロパー-2-イル)ベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー(例3(a)で製造したような)からの「2,4-ジメチルポリマー」の製造

【0285】

【化53】



【0286】

(反応がゆっくり進行していることがHPLCで分かったとき、反応混合物を5時間80℃に加熱し、そして反応をさらに16時間80℃に維持し、その後、混合物が緑黄色となり、非常に少ない溶媒が残ること；並びにさらなる末端キャッピング試薬を反応混合物に加えないこと以外は）、ビス（N-4-クロロフェニル）-2,4-ジメチルフェニルアミン（例3（a）に記載のように製造した）（モノマーとして）および1-ブロモ-4-(2-メチルプロパー-2-イル)ベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表2を参照し前記標準法において、例13で変更した通りに用いた。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0287】

反応混合物を室温に冷却し、DCM（400ml）で希釈した。濃塩酸（20ml）を混合物に滴加して過剰の亜鉛を破壊した。有機抽出物を集め、炭酸水素ナトリウム飽和溶液（500ml）、次いで水（2×500ml）で連続洗浄した。有機抽出物を減圧下で濃縮して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（100ml）に溶解し、メタノール（500ml）にゆっくり注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、THF/メタノール沈殿（上記のような）を繰り返して淡黄色固体を得た。得られた固体をDCMとヘキサンとの混合物（体積比2:1）150mlに溶解し、ヘキサンとDCMとの混合物で2回（各々1リットルおよび2リットル；体積比1:1および2:1）連続溶離する勾配カラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）により精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮して淡黄色固体を得た。これをTHF/メタノールから沈殿し（上記のような）、真空下、70℃で乾燥して、次のような特性を有する表題ポリマー（8.1g）を無色固体として得た：M_n=3,600ダルトン；m=12；

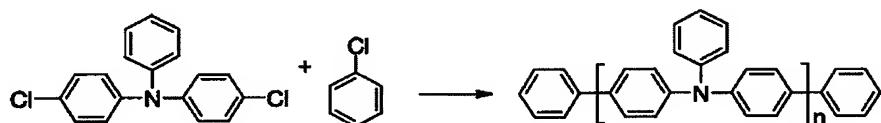
およびC1含有率=0.9%w/w。

例18 クロロベンゼンを末端キャッピング試薬として用いるアミンモノマー（

例6(a)で製造したような）からの「非置換ポリマー」の製造

【0288】

【化54】



【0289】

[触媒を70°Cに温め、そしてモノマーおよび末端キャッピング試薬を無水トルエン中の溶液(25ml)として加えたこと；並びに末端キャッピング試薬の最終添加後、反応混合物を16時間加熱したこと以外は]、ビス(N-4-クロロフェニル)フェニルアミン(例6(a)に記載のように製造した)(モノマーとして)およびクロロベンゼン(末端キャッピング試薬として)を、表2を参照し前記標準法において用いた。反応容器は250ml五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0290】

反応混合物を室温に冷却し、塩酸(2M、400ml)とDCM(200ml)との混合物に注いだ。得られた混合物は泡立った。水性層に処理しにくい黄色固体が存在することが分かった。これを真空下で濾過し、メタノール(100ml)で洗浄して、DCMに不溶性の黄色固体(1.7g)を得た。有機層を蒸留水で数回洗浄した。過剰の溶媒を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF(50ml)に溶解し、メタノール(700ml)に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、DCMとヘキサンとの混合物(体積比2:1)300mlで溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)により精製した。溶媒を減圧下で除去し、THF/メタノール沈殿(上記のような)をさらに2回繰り返した。得られた固体を真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として、次のような特性を有する表題ポリマー(3.0g)を得た。

: $M_n = 1, 200$ ダルトン; および $m = 5$ 。

比較例1

A 末端キャッピング試薬を加えずにビス (N-4-クロロフェニル) フェニルアミン (モノマーとして) を用いて製造した線状ポリマー

B [触媒を 70°C に加熱すること; 末端キャッピング試薬 ('G' または 'J') を加えないこと; 並びに下記のように処理する前に反応混合物を合計8時間加熱すした以外は]、ビス (N-4-クロロフェニル) フェニルアミン (モノマーとして) を、表2を参照し前記標準法において用いた。反応容器は磁気攪拌機つき 100ml 四頸反応フラスコであった。

【0291】

反応混合物を 50°C で濾過し、固体を N, N'-ジメチルアセトアミド (20ml) で洗浄した。固体を塩酸 (2M , 200ml) 中でスラリーにし、混合物を濾過して固体を集めた。これを蒸留水 ($3 \times 50\text{ml}$)、水酸化ナトリウム溶液 (2M , $2 \times 50\text{ml}$)、蒸留水 ($5 \times 50\text{ml}$)、およびメタノール ($2 \times 50\text{ml}$) で連続洗浄して、淡黄色固体として表題ポリマー (7.2g) を得た。これは一般的な溶媒全てに不溶性であり、C1含有率 = $1.9\%\text{w/w}$ であることが分かった。従って、GPCによるまたはここに記載の試験法による分析はいずれも不可能であった。

【0292】

【表3】

表2
[ビス(N-4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミンモノマー、各種末端キャッピング剤]

例	A	B	C	D	E	F	G	H	J
12	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	3.2g	5hr	0.6g
13	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	4.5g	5hr	0.9g
14	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	3.6g	5hr	0.7g
15	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	4.6g	3日	ナシ
16(b)	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	7.0g	5hr	1.4g
17	0.2g	10.0g	0.3g	3.1g	100ml	16.8g	5.3g	21hr	ナシ
18 ¹	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	70ml	10.0g	1.8g	5hr	3.4g
比較例 1 ²	0.1g	4.0g	0.1g	4.0g	40ml	10.0g	ナシ	8hr	ナシ

脚注

1 ビス(N-4-クロロフェニル)フェニルアミンモノマーを用いて製造されたポリマー。

2 比較例1は、ポリマーが末端キャッピング試薬を用いずに製造されたので、本発明の一部を構成しない比較例である。

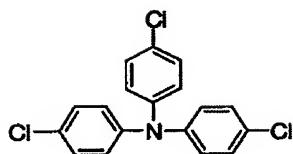
【0293】

例19～24には、異なる鎖分枝度にするために様々な量のトリクロロ官能性モノマー〔「トリスモノマー」ともここで呼ばれるトリス(N-4-クロロフェニル)アミン〕で製造した本発明のポリマーを例示する。「トリスモノマー」の量についての下記の百分率は、ジクロロ官能性モノマー(「F」)の量と比較した使用「トリスモノマー」(成分「G」としての初期末端キャッピング試薬に取って代わる)のモル分率である。

例19 (2%の「トリスモノマー」を用いて製造した枝分かれ「2,4-ジメチルポリマー」)

19 (a) トリス(N-4-クロロフェニル)アミン [例19 (b) でトリクロロ官能性モノマーとして用いられる] の製造

【0294】**【化55】**



【0295】

1-アミノ-4-クロロベンゼン (76.4 g) を1-アミノ-3-メチルベンゼンの代わりに用いた以外は、例1(a)に記載の手順を繰り返した。反応混合物を23時間加熱し、その後、HPLC分析を行ったところ、反応が完了したことが分かった。粗生成物は、ヘキサン中へ沈殿させ、次いでヘキサンとDCMとの混合物（体積比1:1）で溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）を行うことによって得た。得られた有機濾液の体積を（～200mLに）減じたところ、細かい沈殿が形成した。混合物を氷／塩浴中で冷却し、沈殿を濾過によって集め、メタノールから再結晶し、そして真空下、70°Cで乾燥して無色固体として表題アミン（58.5 g、HPLCで測定した純度は>99%）を得た。

19(b) 2%の「トリスモノマー」を用いるビス(N-4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミンの重合

[末端キャッピング試薬の初期量を、成分（「G」）として、無水トルエン（70mL）中の（ジクロロ）モノマー（「F」）と共に加えたトリス(N-4-クロロフェニル)アミンに代えたこと；および反応を「H」時間進め、末端キャッピング剤（「J」）を加えた後、反応混合物をさらに16時間攪拌したこと以外は]、ビス(N-4-クロロフェニル)-2,4-ジメチルフェニルアミン[例3(a)に記載のように製造した]（[ジクロロ]モノマーとして）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を表3を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500mL四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物は下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0296】

反応混合物を室温に冷却し、塩酸（2M、200mL）およびDCM（750mL）をフラスコに加えた。得られた混合物は泡立った。有機層を集め、蒸留水

で数回洗浄した。溶媒を減圧下で除去し、得られた油状物をTHF (100ml) に再溶解した。淡黄色溶液をエタノール (1.5リットル) に滴加したところ、オフホワイト色の沈殿が形成した。これを真空濾過によって集め、DCM (100ml) に溶解し、炭酸ナトリウム溶液 (1M、400ml) で洗浄した。有機抽出物を減圧下で濃縮して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF (100ml) に再溶解し、メタノール (2リットル) に滴加してオフホワイト色の沈殿を得た。これを真空濾過によって集め、メタノール (100ml) で洗浄し、乾燥して淡黄色固体を得た。固体をDCM (100ml) に溶解し、そして永続的な曇りが観察されるまで、ヘキサン (100ml) を滴加した。淡黄色溶液はDCM (5リットル) で溶離するカラムクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) によって精製した。有機濾液を減圧下で濃縮して淡黄色固体を得た。これをTHF／メタノールから沈殿させた (上記のように)。固体を集め、次いで真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として次のような特性を有する表題ポリマーを物質 [A] (11.6g) として得た：C1含有率<0.5%w/w。

【0297】

物質 [A] の2.0g試料をDCM (25ml) に溶解し、DCM (200ml) で溶離するカラムクロマトグラフィー (シリカゲルカラム) によって精製した。有機フラクションを減圧下で濃縮して淡黄色固体を得た。これをTHF (20ml) に溶解し、メタノール (200ml) に滴加した。得られた沈殿を濾過によって集め、真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として、次のような特性を有する表題ポリマー試料を物質 [B] (1.6g) としてさらに得た：C1含有率<0.5%w/w。

例20 (5%「トリスモノマー」を用いて製造した枝分かれ「2,4-ジメチルポリマー」)

ポリマーを、表3を参照して、正確に例19に記載のように製造して、C1含有率=2.0%w/wの特性を有する物質 [A] (12.1g) としての表題ポリマー；およびさらにC1含有率=1.9%w/wの特性を有する物質 [B] (1.9g) としての表題ポリマー試料を得た。表題ポリマーのさらなる試料を1.0gの物質 [B] から、物質 [B] の製造に用いた精製工程を繰り返して表題

ポリマーの別の試料を物質 [C] (0.5 g) として得ることによって製造した。

例21 (8%「トリスモノマー」を用いて製造した枝分かれ「2,4-ジメチルポリマー」)

[精製時に処理しにくい固体を集め (5.6 g)、全ての可溶性物質を例19(b)に記載の手順を用いて精製したこと以外は]、このポリマーを、表3を参考して例19に記載の方法により製造して、C1含有率<0.5%w/wの特性を有する物質[A] (9.2 g) としての表題ポリマー；およびさらにC1含有率<0.5%w/wの特性を有する物質[B] (1.6 g) としての表題ポリマー試料を得た。

例22 (2%「トリスモノマー」を用いて製造した「3-トリフルオロメチルポリマー」)

[触媒を75°Cに加熱したこと；および初期量の末端キャッピング剤を成分(「G」)としての「トリスモノマー」に代えたこと以外は]、ビス(N-4-クロロフェニル)-3-トリフルオロメチルフェニルアミン[例5(a)に記載のように製造した]([ジクロロ]モノマーとして)および1-クロロ-3-メチルベンゼン(末端キャッピング試薬として)を表3を参照する前記標準法において用いた。反応容器は250ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0298】

反応混合物を室温に冷却し、塩酸(2M、1リットル)とDCM(200ml)との混合物に注いだ。混合物を真空下、シリカパッドを通して濾過して残留固体を除去した。有機層を分離し、(~200mlに)濃縮した。濃縮溶液を攪拌ヘキサン(1.5リットル)に注いだ。得られた沈殿を真空下、シリカ床上に集め、ヘキサン(500ml)で洗浄した。粗生成物およびシリカゲルをDCM(200ml)中でスラリー化した。ヘキサン(1.5リットル)をスラリーに加え、得られた生成物の沈殿とシリカゲルとの混合物を真空濾過によって集めた。得られた固体混合物を、生成物を溶解するのに十分なDCM(200ml)中でさらにスラリー化した。溶液を真空下で濾過して、残留シリカゲルを除去した。

DCM濾液をヘキサン（1.5リットル）に注いで、沈殿を形成し、これを真空濾過によって集め、次いで真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として表題ポリマー（10.3g）を得た。

例23 [5%トリス（N-4-クロロフェニル）アミンを用いて製造した「3-トリフルオロメチルポリマー」]

ポリマーを、[ビス（N-4-クロロフェニル）-2,4ジメチルフェニルアミンをビス（N-4-クロロフェニル）-3-トリフルオロメチルフェニルアミンに代えて]、表3を参照して例19（b）に記載の方法によって製造し、C1含有率<0.5%w/wの特性を有する物質[A]（15.3g）としての表題ポリマー試料；C1含有率<0.5%w/wの特性を有する物質[B]（1.9g）として表題ポリマーのさらなる試料を得た：。

例24（10%トリスモノマーを用いて製造した「3-トリフルオロメチルポリマー」）

[触媒を75°Cに加熱する前に60°Cで攪拌したこと以外は]、ビス（N-4-クロロフェニル）-3-トリフルオロメチルフェニルアミン（[ジクロロ]モノマーとして）および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を、表3を参照し、例22で変更した前記標準法において用いた。反応容器は250ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理した。反応混合物を室温に冷却し、塩酸（2M、1リットル）に注いで、反応フラスコ中の凝固物として、表題ポリマー（18.0g）を得た。これは一般的な溶媒に不溶性であることが分かった。

比較例II

末端キャッピング試薬なしで、トリス（N-4-クロロフェニル）アミンを唯一のモノマーとして用いて製造した枝分かれポリマー

[モノマーを、N,N-ジメチルアセトアミド（50ml）およびトルエン（100ml）の無水溶液に加えたこと；末端キャッピング剤を加えなかつたこと（「G」または「J」いずれも）；および下記のように処理する前に、反応混合物を合計5時間加熱したこと以外は]、トリス（N-4-クロロフェニル）アミン[例19（a）に記載のように製造した]（唯一のモノマーとして）を、表3

を参照し前記標準法において用いた。反応容器は250ml四頸反応フラスコであった。

【0299】

反応混合物を室温に冷却し、DCM(600ml)、濃塩酸(175ml)および水(200ml)の攪拌混合物に加えた。得られた混合物は泡立った。得られた生成物は可溶性でも不溶性でもなく、ゲル状粘性塊を形成した。この塊の性質は、追加の溶媒を加え、そして過度に攪拌した後でも、酸による亜鉛の完全な分解を妨げた。「ゲル」を真空下、焼結ガラスに通して濾過して生成物(わずかな量の亜鉛を含有する)を集めた。これを一定の重量に乾燥して、表題ポリマー(6.4g)を得た。この少量の試料を、還流加熱した様々な溶媒における溶解度について試験した。ポリマーは次の全ての試験溶媒に不溶性であることが分かった; N,N'-ジメチルアセトアミド、N,N'-ジメチルホルムアミド、DCM、THFおよびアセトン。従って、GPCまたはここに記載の試験法による分析は不可能であった。

【0300】

【表4】

表3
(様々な量の「トリスモノマー」から形成された枝分かれポリマー)

例	A	B	C	D	E	F	G	H	J
19(b) ¹	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	17.1g	0.4g	5h	1.0g
20 ¹	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	17.1g	0.9g	5h	1.0g
21 ¹	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	17.1g	1.4g	5h	1.0g
22 ²	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	19.1g	0.4g	5h	1.0g
23 ²	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	19.1g	0.9g	5h	1.0g
24 ²	0.1g	8.2g	0.3g	5.3g	80ml	19.1g	1.7g	4.5h	2.0g
比較例 II	0.1g	5.8g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	ナシ	5h	ナシ

脚注

1 ビス (N-4-クロロフェニル) -2, 4-ジメチルフェニルアミンモノマーを用いて製造されたポリマー。

2 ビス (N-4-クロロフェニル) -3-トリフルオロメチルフェニルアミンモノマーを用いて製造されたポリマー。

3 比較例 IIは、ポリマーが末端キャッピング試薬を用いずに製造されたので、本発明の一部を構成しない比較例である。

【0301】

例25～32で製造したポリマーについては、モノマー [全てのビス (N-4-クロロフェニル) -2, 4-ジメチルフェニルアミン] および末端キャッピング試薬 (全ての1-クロロ-3-メチルベンゼン) を様々な比率でおよび重合中の様々な時間で加えて、得られるポリマーの分子量を調節した (表4参照)。

例25 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:0.01; 末端キャッピング試薬 (「G」) の初期量は、モノマー (「F」) と同時に加えた。

【0302】

[モノマーおよび全ての末端キャッピング剤を無水トルエン (100ml) と一緒に加えたこと; および反応混合物を合計20時間加熱したこと以外は]、モノマーとしてのビス (N-4-クロロフェニル) -2, 4-ジメチルフェニルアミンモノマー [例3 (a) に記載のように製造した] および1-クロロ-3-メチルベンゼン (末端キャッピング試薬として) を表4を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml五頸反応フラスコであった。このようにして得

た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0303】

反応混合物を室温に冷却し、濃塩酸（50ml）を1時間かけて注意深く加えた。得られた混合物は泡立った。蒸留水（200ml）およびDCM（200ml）を反応混合物に加えた。有機層を真空下、シリカパッドに通して濾過し、水酸化ナトリウム溶液（2M、 $2 \times 200\text{ml}$ ）および蒸留水（ $2 \times 200\text{ml}$ ）で連続洗浄した。過剰の溶媒を減圧下で除去して淡黄色固体を得た。得られた固体をTHF（50ml）に溶解し、メタノール（800ml）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、THF／メタノール沈殿（前記のような）を繰り返した。得られた沈殿をDCMとヘキサンとの混合物（体積比4：1）250mlに溶解し、DCMとヘキサンとの混合物（体積比4：1）800mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。過剰の溶媒を除去し、THF／メタノール沈殿（前記のような）を繰り返して生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として、次のような特性を有する表題ポリマーを物質[A]（17.3g）として得た： $M_w = 5,400$ ダルトン； $m = 19$ ；およびC1含有率<0.5%w/w。

【0304】

物質[A]（2.0g）の試料をDCMとヘキサンとの混合物（体積比1：1）20mlに溶解し、DCMとヘキサンとの混合物（体積比1：1）100mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。溶媒を減圧下で除去し、固体をTHF（10ml）に溶解した。メタノール（100ml）中での沈殿で生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として、次のような特性を有する物質[B]（1.8g）としての表題ポリマーのさらなる試料を得た：C1含有率<0.5%w/w。

例26 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1：0.05；末端キャッピング試薬（「G」）の初期量は、モノマー（「F」）を添加して2時間後に加えた。

【0305】

[モノマーを無水N,N-ジメチルアセトアミド（50ml）中の溶液として

加え、初期の末端キャッピング剤（「G」）を2時間後に加えたこと；および反応混合物を、末端キャッピング剤の最終添加後、16時間加熱したこと以外は]、モノマーとしてのビス（N-4-クロロフェニル）-2,4ジメチルフェニルアミンモノマー[例3(a)に記載のように製造した]および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を表4を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml四頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0306】

反応混合物を室温に冷却し、濃塩酸（50ml）とDCM（300ml）との攪拌混合物に加えた。有機層を分離し、蒸留水で数回洗浄した。溶媒を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（50ml）に溶解し、メタノール（500ml）に滴加した。得られたオフホワイト色の沈殿を集めて生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、オフホワイト色の固体として、次のような特性を有する表題ポリマー（8.2g）を得た： $M_n = 4,100$ ダルトン；および $m = 1.5$ 。

例27 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:0.05；末端キャッピング試薬（「G」）の初期量は、モノマー（「F」）と同時に加えた。

【0307】

[モノマーおよび末端キャッピング剤を無水トルエン（100ml）中の溶液として一緒に加えたこと；反応混合物を合計22時間加熱したこと；およびさらなる末端キャッピング剤（「J」）を加えなかったこと以外は]、モノマーとしてのビス（N-4-クロロフェニル）-2,4ジメチルフェニルアミンモノマー[例3(a)に記載のように製造した]および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を表4を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0308】

反応混合物を室温に冷却し、DCM（300ml）で希釈し、次に塩酸（5M、160ml）を30分かけて注意深く加えた。得られた混合物は泡立った。有

機層を分離し、水酸化ナトリウム溶液（0.5M、200ml）、次いで蒸留水（200ml）で連続洗浄した。有機層を真空下、シリカパッドに通して濾過して残留固体を除去し、DCM（200ml）で洗浄した。過剰の溶媒を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF（100ml）に溶解し、メタノール（500ml）に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、THF／メタノール沈殿（前記のような）を繰り返した。得られた生成物をDCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）400mlに溶解し、DCMとヘキサンとの混合物（体積比1:1）400mlで溶離するカラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム）によって精製した。過剰の溶媒を除去し、THF／メタノール沈殿（前記のような）を繰り返して生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、無色固体として、次のような特性を有する表題ポリマー（19.0g）を得た： $M_r = 4,000$ ダルトン； $m = 14$ ； $T_g = 170^\circ\text{C}$ ；およびC1含有率=0.7%w/w。

例28 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:0.1；末端キャッピング試薬（「G」）の初期量は、モノマー（「F」）と同時に加えた。

【0309】

[モノマーおよび初期末端キャッピング剤を無水トルエン（100ml）中の溶液として一緒に加えたこと；および反応混合物を、末端キャッピング試薬の最終添加の後に、2時間加熱したこと以外は]、モノマーとしてのビス（N-4-クロロフェニル）-2,4ジメチルフェニルアミンモノマー[例3(a)に記載のように製造した]および1-クロロ-3-メチルベンゼン（末端キャッピング試薬として）を表4を参照し前記標準法において用いた。反応容器は500ml五頸反応フラスコであった。このようにして得た反応混合物を下記のように処理して表題ポリマーを得た。

【0310】

反応混合物を室温に冷却し、DCM（300ml）で希釈し、次に塩酸（5M、160ml）を30分かけて注意深く加えた。得られた混合物は泡立った。有機層を分離し、水酸化ナトリウム溶液（0.5M、200ml）で洗浄した。有機層を真空下、シリカパッドに通して濾過して残留固体を除去した。過剰の溶媒

を減圧下で除去して黄色油状物を得た。得られた油状物をTHF(50ml)に溶解し、メタノール(500ml)に注いだ。得られた沈殿を真空濾過によって集め、DCM(200ml)に溶解し、蒸留水で数回洗浄した。過剰の溶媒を除去し、THF/メタノール沈殿(前記のような)を繰り返した。得られた生成物をDCMとヘキサンとの混合物(体積比1:1)400mlに溶解し、DCMとヘキサンとの混合物(体積比1:1)400mlで溶離するカラムクロマトグラフィー(シリカゲルカラム)によって精製した。過剰の溶媒を除去し、THF/メタノール沈殿(前記のような)を繰り返して生成物を得た。これを真空下、70°Cで乾燥して、淡黄色固体として、次のような特性を有する表題ポリマー(15.0g)を得た: $M_n = 3,600$ ダルトン; $m = 13$; およびC1含有率<0.5%w/w。

例29 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:1; 末端キャッピング試薬(「G」)の初期量は、モノマー(「F」)を添加して2時間後に加えた。

【0311】

ポリマーは、表4を参照し、例26に記載の通り正確に製造して、次のような特性を有する表題ポリマー(7.7g)を得た: $M_n = 1,300$ ダルトン; および $m = 4$ 。

例30 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:1; 末端キャッピング試薬(「G」)の初期量は、モノマー(「F」)と同時に加えた。

【0312】

(末端キャッピング剤の初期量をモノマーとして同時に加えた以外は)、ポリマーは、表4を参照し、例26に記載の通り正確に製造して、次のような特性を有する表題ポリマー(6.5g)を得た: $M_n = 1,000$ ダルトン; および $m = 3$ 。

例31 モノマー対末端キャッピング試薬モル比は1:2; 末端キャッピング試薬(「G」)の初期量は、モノマー(「F」)を添加して2時間後に加えた。

【0313】

ポリマーは、表4を参照し、例26に記載の通り正確に製造して、次のような特性を有する表題ポリマー(7.6g)を得た: $M_n = 1,200$ ダルトン; お

より $m=4$ 。

例32 モノマー一対末端キャッピング試薬モル比は1:2; 末端キャッピング試薬（「G」）の初期量は、モノマー（「F」）と同時に加えた。

【0314】

（末端キャッピング剤の初期量をモノマーとして同時に加えた以外は）、ポリマーは、表4を参照し、例26に記載の通り正確に製造して、次のような特性を有する表題ポリマー（8.2g）を得た： $M_n=700$ ダルトン；および $m=2$

【0315】

【表5】

表4
(M_n の調節のために様々な量の1-クロロ-3-メチルベンゼンを含む
「2,4-ジメチルモノマー」)

例	A	B	C	D	E	F	G	H	J
25	0.3g	16.3g	0.5g	5.3g	100ml	27.4g	0.1g	20hr	ナシ
26	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	0.2g	5hr	3.5g
27	0.3g	16.3g	0.5g	5.3g	100ml	27.4g	0.5g	22hr	ナシ
28	0.3g	16.3g	0.5g	5.3g	100ml	27.4g	1.0g	7hr	2.0g
29	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	3.7g	5hr	3.5g
30	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	3.7g	5hr	3.5g
31	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	7.4g	5hr	3.5g
32	0.1g	5.9g	0.2g	1.8g	50ml	10.0g	7.4g	5hr	3.5g

【0316】

本出願人は、比較例IおよびIIとして例示される、末端キャップポリマーの非末端キャップ相当物の製造を試みた（例えば、比較試験で用いるために）。しかしながら、製造中に末端キャッピング試薬を用いないと、重合工程は制御されず、出願人は、CTLに配合することができ、そしてここに記載のように試験することができる形のそのような（非末端キャップ）ポリマーを製造することはできなかった。末端キャップされていない小さいトリアリールアミンオリゴマー（nは4~10）を製造し、CTMとして試験したが、注目すべき性質は示さない（前の従来技術に関する部分に記載のKochel等による論文を参照）

【0317】

このことは、本技術分野における当業者が、トリアリールアミンポリマーが改良されたCTMとして有用であるかどうかを考慮するときの意欲をくじくものである。従来技術は、慣用的な方法（すなわち、末端キャッピングを行わない）で製造された小さいトリアリールアミンオリゴマーが、CTMとしてTPDに劣ることを教示している。本出願人は、類似ポリマーを従来通りに（末端キャッピングせずに）大きな分子量で製造するならば、これらはCTMに適した形に製造することができないを見いだした。これらの難点は、トリアリールアミンポリマーが改良CTMであるかもしれないと当業者が考慮するのを思い止まらせる。重合中に末端キャッピング試薬を用いてこれらのポリマーを製造すること、あるいはそのように生成されたポリマーがここに示す改良特性を示すことを示唆するものは、従来技術はない。

以下の実験で用いる試験法

本発明のポリマーの電子複写における有用性は、次のように証明される。ある例示ポリマーCTMを用いて様々な受光体を製造し、その電子複写性能を次の慣用的な電子複写試験法によって試験した。

試験法1

光誘導減衰曲線(PIDC)の測定

いくつかの電子写真受光体を、本発明の各種CTLまたは（比較としての）従来技術のCTLと組み合わせた試験法1.1を用いて製造されたCGLを用いて、下記のように製造した。各実験において、各受光体の製造に用いられる物質の絶対量は下記のものから時々変化したが、各成分の相対量は例で断りがなければ一定であった。

1. 1 電荷発生層(CGL)の製造

高剪断ミキサーを用いて、チタニルオキシフタロシアニン(TiOPc) タイプIV(15.0g)を酢酸n-ブチル(75.0g)中のポリビニルブチラール(PVB)の5%w/w溶液に分散させた。酢酸n-ブチル(20.0g)をさらに分散液に加えて粘度を減じた。得られたスラリーを、0.6~0.8mm

のジルコニアビーズの電荷（34ml）が入ったアイガーミニ50モーターミル [Eiger Mini 50 Motor mill]（アイガー・トランス社供給）に入れた。ミルは3,000 rpmで50分間操作した。PVB溶液（25.0 g、酢酸n-ブチル中の5%w/w）をミルベースに加え、ミリングをさらに10分間続けた。ミルベースを受け器に排出し、PVB溶液（61.5 g）をミルに加え、5分間循環させた。次に、溶液をミルベースに排出し、これを十分に搅拌して顔料の凝集を妨げ、酢酸n-ブチル（349.0 g）をビーズミルを通して搅拌分散液へフラッシュして、PVB（1.48%）、TiOPc（2.75%）および酢酸n-ブチル（95.77%）を含有するCGL被覆配合物を得た。

【0318】

分散液を、アルミニウム蒸着メリネックス（Melinex）フィルムに、K#2バーおよびKコントロールコーダーモデル202（RKプリントーコート・インダストリーズ社供給）を用いて被覆した。被覆を100°Cで5分間乾燥して、厚さ約0.4 μmのCGLをつくった。

1. 2 本発明の電荷移動層（CTL）の製造

本発明のポリマーCTMを含む配合物を、以下に規定するような（例えば、表において）量のポリマーCTMおよび（任意に）別のCTMを用いて製造した。特に断りがなければ、0.5 gのCTMを以下の製造において用いた（CTL中の25%CTMに相当する）。ポリマーCTMおよびポリカーボネートZ（商品名TS 2020でエスプリット・ケミカル社から商業的に入手しうるPCZ1.5 g）をトルエン（7.1 g）に溶解した。この溶液を、150 μmウェットフィルム付着バーおよびKコントロールコーダーを用いて、上記のように製造したCGLの上に被覆した。被覆を100°Cで90分間乾燥して、厚さ約25 μmのCTLを得た。CTLの厚さはエルコメーター（Eicometer）E300装置を使用して測定した。

1. 3 従来技術の比較CTLの製造

次の被覆溶液を、比較のために、周知のCTM：ビス（N, N'-3-メチルフェニル）ビス（N, N'-フェニル）-1, 1-（ビフェニル）-4, 4' -

ジアミン (TPD) を用いて製造した。TPD (3.3 g)、PCZ (5.0 g) およびTHF (29.5 g) を一緒に混合して溶液を形成した。この溶液を、 $150\text{ }\mu\text{m}$ ウエットフィルム付着バーおよびKコントロールコーナーを用いて、上記のように製造したCGLの上に被覆した。被覆を 100°C で90分間乾燥して、厚さ約 $25\text{ }\mu\text{m}$ のCTLを得た。CTLの厚さはエルコメーターE300装置を使用して測定した。CTLは40%のCTMを含んでいた。比較装置は、各一連のポリマーCTM試料の試験のために新しく製造した。

1.4 光誘導放電曲線 (PIDC) を評価するための電気的試験

約 $5 \times 10\text{ cm}$ の受光体試験片を、上記のように製造した被覆アルミニウム蒸着メリネックスから切り取った。次に、試験片を直径30mmの裸のアルミニウムドラム (OPCのための基体として用いられる) に固定した。2つの小さい被覆部分を、適当な溶媒を用いて、試験片の端から取った。次に、試験片を、適当な導電性ペイントを用いて、ドラムに電気的に接続した。次いで、ドラムをQEAPDT 2000装置 (米国マサチューセッツ州01803バーリングトンのクオリティ・エンジニアリング・アソシエーション社から商業的に入手しうる) に取り付け、QEAPDT 2000に 780 nm バンドパスフィルターを取り付けた。少なくとも10mm長さのばらつきなく 800 V に帶電したトラックを帶電スキャナーを使用して選択した。トラックを選択したら、PIDCを公知の方法で測定した。本発明のCTLの一般的なPIDCは図1に示す。これは例7eで製造したCTL配合物を用いて形成した (表11も参照)。表面ポテンシャル V_s (V)、半減衰露光 $E_{1/2}$ ($\mu\text{ J cm}^{-2}$) および $7/8$ 減衰露光 $E_{7/8}$ ($\mu\text{ J cm}^{-2}$) を、 $2\text{ }\mu\text{ J cm}^{-2}$ の露光後の残留ポテンシャル V_r (V)と共に測定した。露光時にデバイスの効果的な放電を示すので、 $E_{1/2}$ 、 $E_{7/8}$ および V_r の低い値がCTMでは望ましい。試験法の信頼性および装置の精度は、各測定のために新たに製造した比較CTL (試験法1.3に記載のように製造した) を試験することによってチェックした。

試験法2

ゼロフィールドモビリティ (μ_0) を測定するための飛行時間 (TOF) 実験

いくつかの電子写真受光体を、PIDC実験について上に記載したのと同様な

方法で製造した。

2. 1 CGLの製造

上記の方法（試験法1. 1）を用いてCGLを製造した。CGL層はCTLの基体への接着を促した、またTOF測定中の過剰帶電キャリヤーの生成にも用いられる。

2. 2 CTLの製造

K#8バーを用いてCTLの乾燥フィルムの厚さが約 $15\text{ }\mu\text{m}$ となるように被覆を施した以外は、本発明および比較CTLの製造のための上記方法（試験法1. 2および試験法1. 3）に従った。断りがなければ、固体CTL中の75%PCZに対して、CTM 25%濃度（質量による）を用いた。

2. 3 電極化

約 $30 \times 5\text{ mm}$ の半透明アルミニウム電極を、真空蒸着によってフィルム部分の上に付着させた。上部電極に近いCGLおよびCTL（上記のように製造した）の少部分を適当な溶媒で除いて、底部電極を露出させた。電極を電源およびデジタル化オシロスコープに接続した。

2. 4 ホールキャリヤー輸送時間測定

電極により電場を試料に当て、電荷キャリヤー（ホール）のシートをフィルムの片側で発光させた。電荷キャリヤーは、オシロスコープに接続した電流増幅器を用いて検出される電流を生じる電場の影響下で、フィルムを通してドリフトされた。キャリヤーが対電極に達すると、電流の減少が観察され、フィルムを横切る輸送時間を輸送波形から測定することができる。測定は様々な適用電圧範囲で繰り返した。

2. 5 ゼロフィールドモビリティ (μ_0) の測定

キャリヤーのドリフトモビリティ (μ) を各電場 ($=V/L$) について次式を用いて計算した：

$$\mu = L^2/V t_{tr}$$

（式中、Lはデバイスの厚さ、Vは適用した電圧、そして t_{tr} は輸送時間である）。

$\log \mu$ 対 $(V/L)^{1/2}$ のプロットを最も合うラインで作成した。最も合うラ

インをゼロフィールドに外挿し、そして μ_0 を決定した。

実験 1

表 5 には、ポリマー CTM 中の様々な反復単位の関するとして、ここに記載のような試験法 1 (PIDC) および 2 (TOF) での CTL の電気的性質を示す。

【0319】

【表 6】

表 5

CTM 例	E_{770} (μJcm^{-2})	V_r (V)	μ_0 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	反復単位
1 ¹	0.28	39	NP	"3-Me"
2 ¹	0.28	27	4×10^{-7}	"4-Me"
3	0.38	40	1×10^{-5}	"2,4-diMe"
5 ²	ND	218	4×10^{-8}	"3-CF ₃ "
7	0.23	19	2×10^{-6}	"2,5-diMe"
8 ¹	ND	101	2×10^{-6}	"3-OMe"
9[B]	0.35	20	7×10^{-7}	"4-OEt"
10	ND	101	2×10^{-7}	"2'-Me / 2,4-diMe"

脚注

1 PIDC 試験は、APEC 9202 結合剤中の CTM が 40%w/w の CTL について行った。

2 PIDC 試験は、PCZ 結合剤中の CTM が 40%w/w の CTL について行った。

ND CTL が PIDC 試験で放電しなかったことを示す。

NP 試験がその CTL について行われなかったことを示す。

【0320】

実験 2

表 6 には、ポリマー CTM の様々な末端基の関するとして、ここに記載のような試験法 1 (PIDC) および 2 (TOF) での CTL の電気的性質を示す。全ての試験 CTL 配合物は、PCZ 結合剤中 25%w/w CTM であった。使用末端キャッピング試薬が置換ベンゼン化合物であれば、末端キャッピング剤カラムは置換のパターンを示す。

【0321】

【表7】

表6

CTM 例	E_{78} (μJcm^{-2})	V_r (V)	μ_0 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	末端キャッピング剤
12	0.38	46	3×10^{-7}	"1-Me-4-Cl"
13	0.33	14	4×10^{-6}	"1-Me-3-CF ₃ "
14	0.34	21	4×10^{-6}	"1-Cl-3-OMe"
15	0.32	22	2×10^{-5}	"1-Br-2,4-diMe"
16	0.37	39	NP	例 16(a)
17	0.32	13	1×10^{-5}	"1-Br-4-iBu"
18	NP	NP	3×10^{-7}	"Cl"
比較例 I	X	X	X	ナシ

脚注

NP 試験がそのCTLについて行われなかったことを示す。

X 相当する(非末端キャップ)線状ポリマー(比較例I)が、これらの試験に用いられるCTLに製造できなかったことを示す。

【0322】

実験3

表7には、例に記載のようなトリクロロ官能性モノマー(「トリス」)を様々な量で用いることによって製造されたポリマーCTM(「2,4-ジメチルポリマー」)の様々な鎖分枝度の関するとして、ここに記載のような試験法1(PIDC)および2(TOF)におけるCTLの電気的性質を示す。全ての試験CTL配合物は、PCZ結合剤中25%w/w CTMであった。

【0323】

【表8】

表7

CTM 例	$E_{7/8} (\mu\text{Jcm}^{-2})$	$V_r (\text{V})$	$\mu_0 (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	トリス
19[A]	0.35	49	6×10^{-6}	2%
19[B]	0.24	10	NP	2%
20[A]	0.32	39	NP	5%
20[B]	0.44	40	NP	5%
20[C]	0.28	15	1×10^{-6}	5%
21[A]	0.52	56	NP	8%
21[B]	0.26	12	4×10^{-6}	8%
比較例 II	X	X	X	-

脚注

NP 試験がそのCTLについて行われなかったことを示す。

X 相当する（非末端キャップ）枝分かれポリマー（比較例II）が、これらの試験に用いられるCTLに製造できなかったことを示す。

【0324】

実験4

表8には、例に記載のようなモノマー対末端キャッピング剤の様々な比率を用いることによって製造されたポリマーCTMの様々な分子量の関するとして、ここに記載のような試験法1 (P IDC) および2 (TOF) におけるCTLの電気的性質を示す。全ての試験CTL配合物は、特に断りがなければ、PCZ結合剤中25%w/w CTMであった。表8では、モノマー対末端キャッピング試薬の比率の変化の分子量への影響も示す。表8に見られる特有な傾向は、個々のポリマーのタイプ、配合および調製ルートに対して特有である。

【0325】

【表9】

表8

CTM 例	M _n	m	E _{7.5} (μJcm^{-2})	V _r (V)	μ_0 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	比率	第1末端 キャッピン グ剤の遅れ
25 [A]	5,400	19	ND	140	NP	1:0.01	0
25 [B]	5,400	19	0.24	30	2×10^{-6}	1:0.01	0
26	4,100	15	NP	NP	NP	1:0.05	2 hr
27	4,000	14	0.24	7	2×10^{-6}	1:0.05	0
28 ¹	3,600	13	0.35	9	3×10^{-6}	1:0.1	0
3(b)	1,800	6	0.38	40	1×10^{-6}	1:0.5	0
29	1,300	4	NP	NP	NP	1:1	2 hr
30	1,000	3	NP	NP	NP	1:1	0
31	1,200	4	NP	NP	NP	1:2	2 hr
32	700	2	NP	NP	NP	1:2	0

脚注

1 P I D C 試験は、P C Z 中の C T M が 2 0 % w / w の C T L について行った。

ND C T L が P I D C 試験で放電しなかったことを示す。

NP 試験がその C T L について行われなかったことを示す。

【0326】

実験 5

ここに記載のように類似ポリマーと同様に製造した様々な分子量のビス (N-4-クロロフェニル) - 2, 4-ジメチルフェニルアミンポリマーを用いて、さらに一連のO P C デバイスを製造した (P C Z 中 2 5 % w / w ポリマー C T M の C T L)。P I D C 値は以下の表 9 に示す。

【0327】

【表10】

表9

M_n (ダルトン)	m	E_{78} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V_r (V)
14,500	53	ND	799
13,600	50	ND	798
13,100	48	ND	800
11,500	42	ND	800
10,900	39	0.52	60
9,600	35	0.34	34
8,700	31	0.32	19
7,700	28	0.33	23
6,700	24	0.31	19
5,600	20	0.38	29
5,100	18	0.38	25
4,500	16	0.40	41
3,400	8	0.42	44
1,100	3	ND	225

脚注

ND CTLがPIDC試験で放電しなかったことを示す。

【0328】

表9におけるPIDC結果、特に V_r 値(図2においてプロットされている)は、電子写真用の本発明のポリマー-CTMのm値を制御しうることを例証しており、これは望ましいことである。CTLにこのポリマー-CTMを配合したデバイスの場合、表8および9の結果は、mが24~31の範囲で平坦域に達するまで、mの増加と共に、適用性能が改善されることを示している。m値が31より上では、性能は悪化し、mが42に達すると突然悪くなる。このCTL配合物中のこのCTMの場合、m値が42より上のポリマーは放電しないことが分かった。これは、本発明のポリマー-CTMのm値を容易に制御することができることの例証であり、望ましいことである。特定量の末端キャッピング試薬の添加によるそのような制御法をここに例示する(例25~32)。

【0329】

表9に見られる特有な傾向は、試験した個々のポリマーが特定の反復単位およ

び特定の末端基を含み；特定のプロセスで製造され；そして特定の方法で配合されているときに、これらのポリマーに特有なものである。しかしながら、このタイプの本発明のポリマーが、広範囲な分子量にわたり、従来技術のCTM(TPD)と比較して、はるかに改良されたCTMであることは分かる。

実験6

ここに記載のように類似ポリマーと同様に製造した様々な分子量のビス(N-4-クロロフェニル)-2,4ジメチルフェニルアミンポリマーを用いて、さらに一連のOPCデバイスを製造した(PCZ中25%w/wポリマーCTMのCTL)。TOF値は以下の表10に示す。

【0330】

【表11】

表10

M_n (ダルトン)	m	μ_0 (cm ² /Vs)
3800	13	1×10^{-5}
3200	11	8×10^{-6}
2300	8	4×10^{-6}
1600	5	2×10^{-6}
1500	5	1×10^{-6}
1100	3	4×10^{-7}

【0331】

表10のゼロフィールドモビリティ(μ_0)結果(図3においてプロットされている)は、ポリマー鎖の平均反復単位数(m)のCTM性能への影響を示している。記載の範囲にわたって(用いられた個々のポリマーCTMおよび試験された個々のCTL配合物について)、このCTLの μ_0 がmと共にほぼ指数的に増加していることが分かる。例25~32は、モノマー対末端キャッピング試薬の比率を調節することによってmがどのように制御することができるかを教示しており、そしてこれによってCTMの性能を適用要件に合わせうると結論づけることができる。

【0332】

表10に見られる傾向は、実験5のために試験したポリマーにも特有である。

しかしながら、特にCTLに用いられるポリマーCTMの濃度が低い(25%w/w)ことを考慮すると、データは、このタイプの本発明のポリマーが、従来技術のCTM(TPD)と比較して、改良されたCTMであることを示している(実験7参照)。

実験7

CTM濃度の関するとしての電気的結果

CTL中のCTM濃度を5~50%w/wの間の5%増分で変化させた以外は、例3(b)におけるのと同様に製造したポリマーCTMを配合し、試験法1に記載のようなPIDC実験用の一連のOPCデバイスを製造した。CTMとしてTPD(CTL中40%w/w)を用いる比較デバイスを上記(試験法1.3)のように製造した。さらなる比較デバイスを、Lexan 161(GEプラスチック社によって供給されるポリカーボネート)中に25%TPDを含むCTLを用いる以外は、同様に製造した。デバイスを試験法1.4に記載のように試験し、以下の表11に示す結果を得た。CTM負荷の残留ポテンシャルへの影響を表4にプロットする。

【0333】

CTL中のCTM濃度を5~50%w/wの間の5%増分で変化させた以外は、上記と同様の方法で、例3(b)におけるのと同様に製造したポリマーCTMを配合し、上記(試験法2)のようなTOF実験用の一連のOPCデバイスを製造した。CTMとしてTPD(CTL中40%w/w)を用いる比較デバイスを上記のように製造した。デバイスを試験法2.3~2.5に記載のように試験し、以下の表11に示す結果を得た。

【0334】

【表12】

表11

実験例	CTM 含有量 (%)	$E_{7/8} (\mu\text{Jcm}^{-2})$	$V_r (\text{V})$	$\mu_0 (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
7a	5	NR	789	NP
7b	10	NR	590	1×10^{-7}
7c	15	0.35	66	4×10^{-7}
7d	20	0.34	31	1×10^{-6}
7e ¹	25	0.28	42	4×10^{-6}
7f	30	0.25	30	9×10^{-6}
7g	35	0.30	36	2×10^{-5}
7h	40	0.32	21	3×10^{-5}
7i	45	0.31	34	4×10^{-5}
7j	50	0.24	30	6×10^{-5}
比較例III	40	0.32	32	2×10^{-6}
比較例IV	25	NR	153	NP

脚注

表11で試験した全てのCTLは、TPDを用いる比較例IIIおよびIV以外は、CTMとして例3(b)を用いた。

このCTLのPIDCは図1に示す。

NR $E_{7/8}$ ポイントがPIDC試験中に到達されなかったことを示す。

NP 試験がそのCTLについて行われなかったことを示す。

【0335】

表11および図4から[例えば、例3(b)の20%と40%TPDとのPIDC性能を比較することによって]、本発明のポリマーCTMは、CTMとしてTPDを用いる比較例と同様に放電するが、CTMのずっと少ない負荷でこれが達成されることが分かる。また、本発明のポリマーCTMを15~25%配合したOPCデバイスは、25%のTPDを配合した比較例(比較例IV)よりすぐれた放電性をもたらすことも分かる。

【0336】

また表11から、本発明のポリマーCTM 20~25%をドープしたフィルムが、従来技術のCTM(TPD)40%をドープしたフィルムと同等のホール輸送モビリティを有することも分かる。また、本発明のポリマーCTM 40%をドープしたフィルムのゼロフィールドモビリティが、従来技術のCTM(TPD)40%をドープしたフィルムのそれよりも大きい数よりも大きいことも分かる。

【0337】

従って、例示の末端キャッピングされたポリマーは、従来技術の小さい分子の C TMよりも、C TMとしてはるかに効果的である。

実験8

「4-メチルポリマー」と「2, 4-ジメチルポリマー」との混合物を用いるCTL層

C TMを各々 12. 5%w/wで同じCTLに混入させた以外は、例2 (b) および3 (b) におけるのと同様に製造したポリマーC TMを配合し、OPCデバイスに加工し、上記(試験法2)のようなTOF測定を行った。デバイスのゼロフィールドモビリティ (μ_0) は $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、これは 40%のTPDの μ_0 ($1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と同等であるが、C TM (25%w/w) のずっと少ない合計負荷で達成される。このことは、本発明の異なるポリマーC TMの混合物をOPC配合物に用いることができ、そして従来技術のC TMより利点も示すことを例示している。

実験9

受光体の耐摩耗性の測定

いくつかの電子写真受光体を、それらの耐摩耗性の評価のために製造した。C GLの製造では、配合物を、角を丸くし、中心に直径 6. 3 mm のホールがある 100 mm^2 のアルミニウムパネルに被覆した以外は、上記試験法1. 1に記載の方法に従った。C GL層はCTLの基体への接着を促す。

【0338】

CTL溶液は、例3 (b) におけるように製造したポリマーC TMおよびPCZ (商品名 TS 2040 でエスプリット・ケミカル社から供給) を用い、配合物の合計固体含有率が 30%w/wとなるように表12に示す割合でTHFに溶解することによって配合した。No. 400 シーンバーを用いて、溶液を上記のように製造したC GLに被覆した。得られたフィルムは室温で 1 時間放置し、次にオープン中で 2 時間 50°C で乾燥させた。次いで、温度を 90°C に上げ、48 時間維持した。得られた乾燥フィルムの厚さは約 50 μm であった。40%TPDを含有する比較試料を同様に製造した。

【0339】

試験パネルを、2つのCS-10車輪を取り付けたテーパー(Taber)摩耗試験機に置いた。装置を、試料上で2,500摩擦サイクル操作した。毎100サイクル後、装置を停止し、試料の重量を測定した。摩耗率(従って、受光体の耐久性)を重量損失により調べた。同様の試験法はASTM standard年鑑、6.01巻、1998(ASTM D 4060-95)に記載されている。結果は以下の表12に示す。

【0340】

【表13】

表12

実験例	CTM濃度 (% w/w)	2,500サイクル後の 重量損失 (mg)
9a	15	40
9b	25	43
9c	40	52
比較例V	40	79

脚注

表12で試験した全てのCTLは、TPDを用いる比較例V以外は、CTMとして例3(b)を用いた。

【0341】

テーパー試験結果は、重量損失を摩擦サイクル数に対してプロットした図5にも示す。ポリマーCTMで形成したCTLは、慣用的な小さい分子CTM(TPD)で形成した従来技術のCTLよりも、耐久性がずっと高い(重量損失がはるかに少ない)ことが分かる。

実験10

印刷中のOPCデバイスの摩耗率

印刷性能および耐久性を評価するために、本発明のポリマーCTMを用いて、各種受光体ドラムを製造した。従来技術のCTM(TPD)を用いる比較デバイスも試験した。

10a 25%ポリマーCTMのCTLを有するEXタイプドラム

直径30mm陽極酸化アルミニウムドラムをブタノール溶媒中のNamari ch i FR 104樹脂の2%溶液で浸漬被覆して、サブミクロンバリヤー層をつくった。OPC製造のための浸漬被覆技術は本技術分野における当業者には周知である（例えば、U.S. 5, 279, 916号、キャノン；EP 0314 497 A2 シャープ）。このバリヤー層上に、CGLを、TiOPcタイプIV顔料およびポリビニルブチラール樹脂を2:1w/wで酢酸n-ブチル溶媒中に含有する分散液から浸漬被覆した。乾燥後のCGL被覆の厚さは約0.5μであった。75%PCZ中に25%ポリマーCTM【例3(b)におけるのと同様に製造した】を含有するCTLは、THF溶液から浸漬被覆して、乾燥後の厚さが25μの層を得た。

【0342】

OPCドラムをヒューレット・パッカード・レーザージェット5プリンターに取り付け、Anacom Smartboxにより生じる標準試験イメージを印刷した。受光体は検査のために1,000ページ毎に取り出し、摩耗による損失を評価するためにCTLの厚さを調べた。厚さはエルコメーターE300タイプデジタル装置により測定した。18,000ページの後で、CTLの厚み損失は約4μm(16%)であった。

10b 25%ポリマーCTMのCTLを有するWXタイプドラム

CGMとしてのTiOPcタイプIに基づくCGL分散液およびより長い陽極酸化ドラムを用いる以外は、受光体ドラムを、上記実験10aに記載のような浸漬被覆によって製造した。OPCドラムをヒューレット・パッカード・レーザージェット5Siタイププリンターに取り付けた。受光体は、上記実験10aに記載の方法と同様の方法で30,000ページについて印刷試験した。その後のCTLの厚み損失は約4μmであった。

化合物VI 40%TPDのCTLを有する比較EXタイプドラム

CTLを、THF中の40%TPDおよび60%PCZの溶液から被覆した以外は、受光体ドラムを上記実験10aに記載のように製造した。OPCドラムは、上記実験10aに記載の方法と同様の方法で試験した。18,000ページの後のCTLの厚み損失は約8μm(32%)であった。

化合物VII 40%TPDのCTLを有する比較WXタイプドラム

CTLを、上記比較例の化合物VII中で用いた40%TPD/60%PCZ溶液から被覆した以外は、受光体を上記実験46cに記載のように製造し、試験した。受光体は、上記実験10aに記載の方法と同様の方法で試験した。30, 000ページ印刷した後のCTLの厚み損失は約7μmであった。

実験11

粘性CTL配合物のガラス転移温度(T_g)の測定

例3(b)におけるのと同様に製造したポリマーCTMを、PCZと共にTHFに溶解し、合計固体含有率が25%のいくつかの溶液を製造した。用いたPCZ対CTMの割合は以下の表13に示す(実験11a~11f)。K#10バーを使用して溶液をアルミニウムQパネル上に被覆し、オープン中で2時間90°Cで乾燥して、厚さ約30μmの乾燥フィルムを得た。パーキン・エルマー(Perkin Elmer)7シリーズ温度分析システムを用いて、フィルム試料のガラス転移温度を測定した。全ての試料を10°C/分の速度で20~200°Cに加熱し、急冷し、そしてガラス転移温度が観察されるまで再加熱した。再現性のある T_g 値が得られるまで測定を繰り返した。以下の表13に、様々な負荷のポリマーCTMを含むCTL組成物について測定した T_g 値を示す。

【0343】

ポリマーCTMの代わりにTPDを用いる比較例をつくり、同様の方法で試験した(実験11g~11m)。これらのガラス転移温度特性も以下の表13に、Colbeau Comp. T_g (°C)で示す。

【0344】

【表14】

表13

実験例	PCZ	例3(b)	T _g (°C)	TPD	組成物 T _g (°C)
11a / 11g	100	0	184	0	184
11b / 11h	90	10	150	10	148
11c / -	80	20	154	25	NP
- / 11i	75	NP	NP	25	120
11d / 11j	70	30	151	30	106
- / 11k	60	NP	NP	40	98
11e / 11l	50	50	150	50	1
11f / 11m	0	100	157	100	69

脚注

NP この配合物は製造されなかった。

1 被覆フィルム中でTPDが過度に結晶化したため、T_gは測定されなかった。

【0345】

これらの結果から、本発明の純粋なポリマーCTM [例3 (b)] のT_gは157°Cであり、184°Cの純粋なPCZ結合樹脂のT_gのわずか27°C下である。従って、結合剤およびポリマーCTMを混合して、本発明のCTLを形成すると、そのような混合物のT_gはそれらのポリマー成分よりも有意に低くはならぬず、より耐久性のCTLをもたらす。比較により、かつ表13から分かるように、PCZおよび小さい分子のCTM (例えば、TPD) を含むCTLのT_gは、一定の負荷のCTMに対して、はるかに大きく低下する。

実験12

ポリマーCTMおよび各種CTL結合剤を有する受光体

使用被覆溶液およびCTL組成物が以下の表14に示すものである以外は、CGMとしてのTiOPc (IV) を有するCGL (試験法1. 1参照) を用いて、上記の方法 (試験法1参照) と同様の方法でOPCデバイスを製造した。比較例も、25および40%w/wでCTLにドープしたTPDで製造した。各受光体のPIDCは上記の試験法1に記載のように測定し、結果は以下の表14に示

し、表中、

「固形分%」は、被覆溶液の固形分含有率 (w/w%) であり；

「 V_r 」は、CTLの残留ポテンシャル (ボルト) であり；

「PCA61」は、Lexan 161の商標でGEプラスチック社から商業的に入手しうるポリカーボネートA樹脂であり；

「APEC02」は、APEC9202の商標でバイエル社から商業的に入手しうるコポリカーボネート樹脂であり；そして

「DCM」は、ジクロロメタンである。

【0346】

【表15】

表14

実験例	CTL組成物	溶媒	固形分%	$E_{7/8} \mu\text{Jcm}^{-2}$	V_r (V)
12a	25% Ex 3(b), 75% PCZ	トルエン	22.0	0.35	46
12b	25% Ex 3(b), 75% APEC02	トルエン	22.0	0.32	22
12c	25% Ex 3(b), 75% PCA61	DCM	15.5	0.35	60
比較例VIII	25% TPD, 75% PCA61	DCM	15.5	1	153
比較例IX	40% TPD, 60% PCA61	DCM	15.5	0.29	24

脚注

1 CTLは、 $E_{7/8}$ 値の測定に不十分な放電を示す。

【0347】

実験13

ポリマーCTMおよびCGMとしてのTiOPc(I)を有する受光体

CGLがTiOPc(I)に基づく以外は、上記の試験法1と同様の方法でO PCデバイスを製造した。TiOPc(IV)の代わりにTiOPc(I)を用い、溶媒として酢酸n-ブチルの代わりに1-メトキシ-2-プロパノールをミリング工程で用いる以外は、試験法1. 1におけるように、CGLを配合した。CTLは、上記実験12c、表14に示す配合物を用いて、上記試験法1. 2に記載の方法と同様の方法で製造した。比較例は、表14に「比較例VIII」お

より「比較例IX」で示す配合物を用いて、試験法1.3と同様の方法で製造した従来技術のCTL(CTMとしてTPDを使用)を用いて製造した。

【0348】

これらのTiOPc(I)に基づくフィルムにおけるPIDC測定は、露光範囲が $4.5 \mu\text{J cm}^{-2}$ まで広げた以外は、試験法1.3に記載のように行った。結果は以下の表15に示す。

【0349】

【表16】

表15

実験例	CGM	CTM	CTL例	$E_{78}\mu\text{J cm}^{-2}$	$V_r(\text{V})$
13	TiOPc(I)	例3(b)	12c	1.62	57
比較例X	TiOPc(I)	TPD	比較例VII	4.24	98
比較例XI	TiOPc(I)	TPD	比較例IX	0.99	24

【0350】

25%のポリマーCTMと同等のPIDC結果を得るためにには、比較物質であるTPDを、ずっと高濃度(40%w/wの比較例XI)で用いなければならぬ。従来技術のCTMで必要とされる高負荷は、CTLの硬度に悪影響を及ぼしうる。(特に、TPDのような小さい分子のCTMの)高いCTM濃度はT_gを大幅に下げ、従って、デバイスの耐久性をさらに減じることになる。高いCTM負荷では、CTMがCTL内で結晶化する傾向も増して、受光体を損なう原因となる。

実験14

CGMとしてジブロモアンタントロン(DBA)を有する受光体

DBAに基づくCGLは次のように製造した。DBA(1.5g)を、3mmのガラスビーズを含むレッド・デビル(RED DEVIL)・ペイント・シェーカー中にミリングすることによって10mlシクロヘキサン中の0.25gポリビニルブチラール(BM-Sの商品名でセキスイ社から商業的に入手しうる)の溶液に分散させた。ミリングは2時間続けた。得られたスラリーを、シクロヘキサン(5ml)を加えることによって希釈し、その後、混合物をアルミニ

ウム蒸着したメリネックスフィルム上に、K#0バーおよびKコントロールコードを使用して被覆した。層を10分間空気乾燥し、次に、5分間100°Cでオーブン乾燥して、厚さ約0.5 μmの乾燥CGLフィルムを生成した。

【0351】

CGLは、実験12c、表14に示す配合物を用いて、上記試験法1.2に記載の方法に類似の方法で、以下の表11を参照して特定のCTLで上塗りした。比較例は、表14の「比較例XIII」および「比較例IX」に示す配合物を用いて、試験法1.3と同様の方法で製造した従来技術のCTLで製造した。

【0352】

これらのDBAに基づくフィルムのPIDC測定は、光を550nmバンドパスフィルターに通し、そして露光範囲を5 μJ cm⁻²に広げた以外は、試験法1.4に記載のように行った。結果は以下の表16に示す。

【0353】

【表17】

表16

実験例	CGM	CTM	CTL例	$E_{70} \mu\text{Jcm}^{-2}$	$V_r (\text{V})$
14	DBA	例5(b)	12c	2.47	35
比較例XII	DBA	TPD	比較例VII	4.17	91
比較例XIII	DBA	TPD	比較例IX	1.60	25

【0354】

同等のPIDC結果を達成するためには、TPDはずつと高い(40%)濃度(比較例XIII)で用いなければならないことが分かる。

別の受光体組成物

本発明のCTLの製造および/または形成に適した別の組成物を以下の表に記す。これらは本明細書に記載のように製造かつ試験することができる。これらの組成物は他の適当な成分を含有していてもよい。実験番号の欄の数(カッコ内ではない)は、各組成物中のCTMとして(断りがある場合は、任意に、本発明のものではないCTM(単数または複数種類)と共に)用いられる本発明のポリマー(単数または複数種類)の例番号である。カッコ内の数は、組成物中のその成

分の質量部を示し、および／または成分は一定の相対質量比を有する。本技術分野における当業者に周知の略号およびここすでに定義した略号の他に、次の略号を表で使用して特定成分を示す：

別の（本発明のものではない）CTM

3-Me=ビス（N, N' - 3-メチルフェニル）ビス（N, N' - フェニル）-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン；

2-Me=ビス（N, N' - 2-メチルフェニル）ビス（N, N' - フェニル）-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン；

2, 4-DiMe=ビス（N, N' - 2, 4-メチルフェニル）ビス（N, N' - フェニル）-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン；

TPTA=トリ-4-トリルアミン；

BD=トランス、トランス-1, 4-[ビス（4-ジエチルアミノ）フェニル]ジフェニル-1, 3-ブタジエン；

MPMP=ビス（N, N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-4-メチルフェニルメタン；

TAPC=1, 1-ビス（4-ジトリルアミノフェニル）シクロヘキサン；および／または

PVK=ポリビニルカルバゾール

CGM

T1=TiOPc(I)； T2=TiOPc(II)； T3=TiOPc(III)； T4=TiOPc(IV)； TX=TiOPc(X)； TZ=TiOPc(Za)； X=XPC； G=GaOHPc； DBA=ジプロモアンタントロン； Se=トリゴナルセレン； SeTe=セレンテルル合金；

CuPc=銅フタロシアニン；

VOPc=バナジウムフタロシアニン；

AlClPc=クロロアルミニウムフタロシアニン；

InClPc=クロロインジウムフタロシアニン；

NiPc=ニッケルフタロシアニン；

PtPc=白金フタロシアニン；

P E C 1 = N, N-ビス(2-フェネチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス

(ジカルボキシイミド) :

B Z P = ビス(ベンゾイミダゾール)ペリレン;

P V = N, N-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド; および/または

A Z O 1 = 4, 4' - [(9-オキソ-9H-フルオレン-2, 7-ジイル)ビス(アゾ)]-ビス[N-(2-クロロフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキサミド]。

樹脂

A P E Cは、バイエル社から商業的に入手しうる商品名9202 (=A P E C 0 2); 9204 (=A P E C 0 4) のような様々なグレードのコポリカーボネート樹脂であり;

P C Zは、エスプリット・ケミカル社から商業的に入手しうる商品名T S 20 20 (=P C Z 2 0); T S 2040 (=P C Z 4 0) のような様々なグレードのポリカーボネート樹脂であり;

P C Aは、G E社から商業的に入手しうる商品名L e x a n 161 (=P C A 6 1) のような様々なグレードのポリカーボネート樹脂であり;

P Sはハシツマン社から入手しうるポリスチレンであり;

P S Fはポリスルホン(例えば、U d e l、A s t r e l、V i c t r e x)であり;

P M M Aはポリ(メチルメタクリレート)であり;

P V B Bはポリ(ビニル-3-ブロモベンゾエート)であり;

P Eは、ポリエステル樹脂(例えば、V i t e l P E 2 0 0、V y l o n R V 2 0 0)であり;

P K H Hはフェノキシ樹脂であり;

P A Rは、ポリアリーレート(例えば、A r d e l D M 1 0 0 N T、A r y l e f、A r y l o n、U n i k i t a U 1 0 0)であり;

P V Bは、商品名B M-S (=P V B-S)でセキスイ社から; または商品名B u t v a r B 7 6、B 9 0でモンサント社から商業的に入手しうる様々なグレ

ードのポリビニルブチラール樹脂であり；そして
SACはスチレンーアクリル樹脂である。

溶媒

E A=酢酸エチル； C B=クロロベンゼン； D CM=ジクロロメタン； B
A=酢酸n-ブチル； T o l =トルエン； T H F=テトラヒドロフラン。

【0355】

表17はCTL組成物に関するものである。

【0356】

表18は、（例えば、CGLで予備被覆された電子複写ドラムを浸漬被覆し、
そして溶媒を蒸発させることによる）CTLの形成に用いられる液体組成物に関するものである。

【0357】

表19は、表17および／または18および／またはここに記載の他のCTL
における組成物のような本発明のCTLと共に、従来法（例えば、本明細書に記載のようない
で用いられるCGL組成物に関するものである。この表中の「参考CTL」の欄は、このCGLと共に特に用いられるCTLを示す。表17は正にCTL
であり、一方、表18は、表18に示す液体組成物から形成されるCTLである。

【0358】

CGLおよびCTLをOPCデバイス上に配置して多くの様々な層（適当な厚さの）を形成しても、あるいはCGLおよびCTLをドラム上で1つの均質層に合体させて組み合わせの組成物の状態にしてもよい。しかしながら、ドラムは单一CGLを含み、その上に单一CTLがあるのが好ましい。

【0359】

【表18】

表17

例	ポリマー-CTM 例	他の CTM(s)	樹脂
A	8 (20)	-	PCZ40 (80)
B	3 (30)	-	PCZ20 (70)
C	17 (25)	3-Me (10)	PCA61 (65)
D	21 (20) +15 (10)	-	PCZ40 (70)
E	28 (10)	-	APEC02 (90)
F	27 (17)	2-Me (5)	PCA61 (78)
G	7 (27)	-	PCZ20 (73)
H	13 (32)	-	PCA61 (65)
I	14 (22)	2,4-diMe (6)	APEC02 (72)
J	8 (12)	3-Me (3) + 2-Me (5)	APEC02 (80)
K	3 (30)	-	PKHH (70)
L	17 (25)	PVK (5)	PE (70)
M	15 (30)	-	PMMA (70)
N	17 (20)	TAPC (5)	PE (70)
O	7 (35)	-	SAC (65)
P	8 (20)	BD (10)	PS (70)
R	3 (28)	MPMP (12)	PCZ20 (60)
Q	28 (40)	-	PAR (60)
R	3 (40)	-	PS (60)
S	7 (40)	TAPC (10)	PAR (50)
T	28 (40)	-	PMMA (60)
U	3 (30)	BD (5)	PE (65)
V	13 (35)	TPTA (10)	SAC (55)
W	15 (20)	-	PCZ (80)
X	14 (20)	-	PCA (80)
Y	15 (20)	-	PS (80)
Z	21 (50)	-	PCA (50)

【0360】

【表19】

表18

例	ポリマー CTM 例	他の CTM(s)	樹脂	溶媒
a	3 (10)	-	PCZ40 (40)	THF (50)
b	17 (4)	-	PCZ20 (16)	DCM (80)
c	15 (2)	2,4-diMe (1) + 4-Me (2)	PCZ40 (20) + PCA61 (5)	CB (70)
d	7 (3)	-	PCA61 (7)	DCM (45) + CB(45)
e	13 (15)	-	PCA61 (50)	CB (35)
f	8 (6)	-	PCZ20 (14)	Tol (80)
g	27 (2)	3-Me (3) + 4-Me (2)	APEC02 (18) + PCA61 (5)	DCM (70)
h	14 (10)	-	PSF (20)	CB (70)
i	8 (4)	TPTA (4)	PAR (12)	DCM (80)
j	21 (8)	-	PE (10)	Tol (82)
k	15 (9)	-	PKHH (16)	THF (75)
l	17 (5)	TAPC (4)	SAC (13)	CB (78)
m	8 (8)	-	PCA61 (17)	CB (75)
n	13 (10)	-	PKHH (18)	Tol (72)
o	14 (8)	-	PAR (14)	DCM (78)
p	15 (8)	-	PS (12)	THF (80)
q	14 (6)	BD (4)	PAR (10)	CB (80)
r	13 (10)	-	PS (14)	Tol (76)
s	7 (10)	-	PE (13)	THF (77)
t	27 (7)	-	PCZ (13)	Tol (80)
u	28 (10)	TPTA (5)	PMMA (15)	DCM (75)
v	15 (10)	-	SAC (20)	THF (70)
w	21 (10)	-	PCA (12)	CB (78)
x	17 (4)	3-Me (4)	PCA (12)	DCM (80)
y	15 (10)	-	PKHH (15)	THF (75)
z	21 (12)	-	PCZ (14)	Tol (74)

【0361】

【表20】

表19

CGM(s)	樹脂	CTL例
T1 (50)	PVB-S (50)	A
T4 (70)	PVB-S (30)	a
G (60)	PVB-S (40)	B
DBA (80)	PCZ40 (20)	b
BZP (65)	PCA61 (35)	C
XPC (70)	APEC02 (30)	D
TX (50)	PVB-S (50)	d
TZ (65)	PVB-S (35)	E
T4 (65)	PVB-S (35)	e
DBA (75)	PCA61 (25)	f
T1 (60)	PCA61 (40)	F
TZ (80)	PCZ20 (20)	G
VOPC (45)	PVB (55)	k
NiPc (70)	PCZ (30)	p
AlClPc (60)	PKHH (40)	b
InClPc (80)	PVB (20)	Q
X (70)	PVB (30)	o
PtPc (70)	PVB (30)	i
Se (50)	PVK (50)	P
SeTe (50)	PVK (50)	f
PECI (60)	PVB (40)	G
PV (70)	SAC (30)	j
BZP (80)	PVB (20)	n
AZO1 (67)	SAC (33)	H
T4 (50)	PCA (50)	J
BZP (75)	SAC (25)	K
DBA (50)	PVK (50)	h
CuPc (75)	PVB (25)	N
VOPC (70)	PVB (30)	f
PV (80)	SAC (20)	l
T4 (70)	PVB (30)	x
CuPc (70)	PCA (30)	q

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明のポリマーCTMで製造されたCTL (PCZ中25%w/w CTM) の一般的な光誘導減衰曲線 (PIDC) である。これは残留ポテンシャル (V_r) (ボルト) 対露光 ($\mu J cm^{-2}$) のプロットである。この図の作成に用いた手順は試験法1 (1. 4参照) および実験7eに記載されている。

【図2】

図2は、 V_r 対試験ポリマーCTMの平均反復単位数（m）のプロットである。この図の作成に用いた手順は試験法1および実験5に記載されている。

【図3】

図3は、ゼロフィールドモビリティー（ μ_0 ）（ $c m^2 V^{-1} S^{-1}$ ）対m（すなわち、CTMポリマーサイズ）のプロットである。この図の作成に用いた手順は試験法2および実験6に記載されている。

【図4】

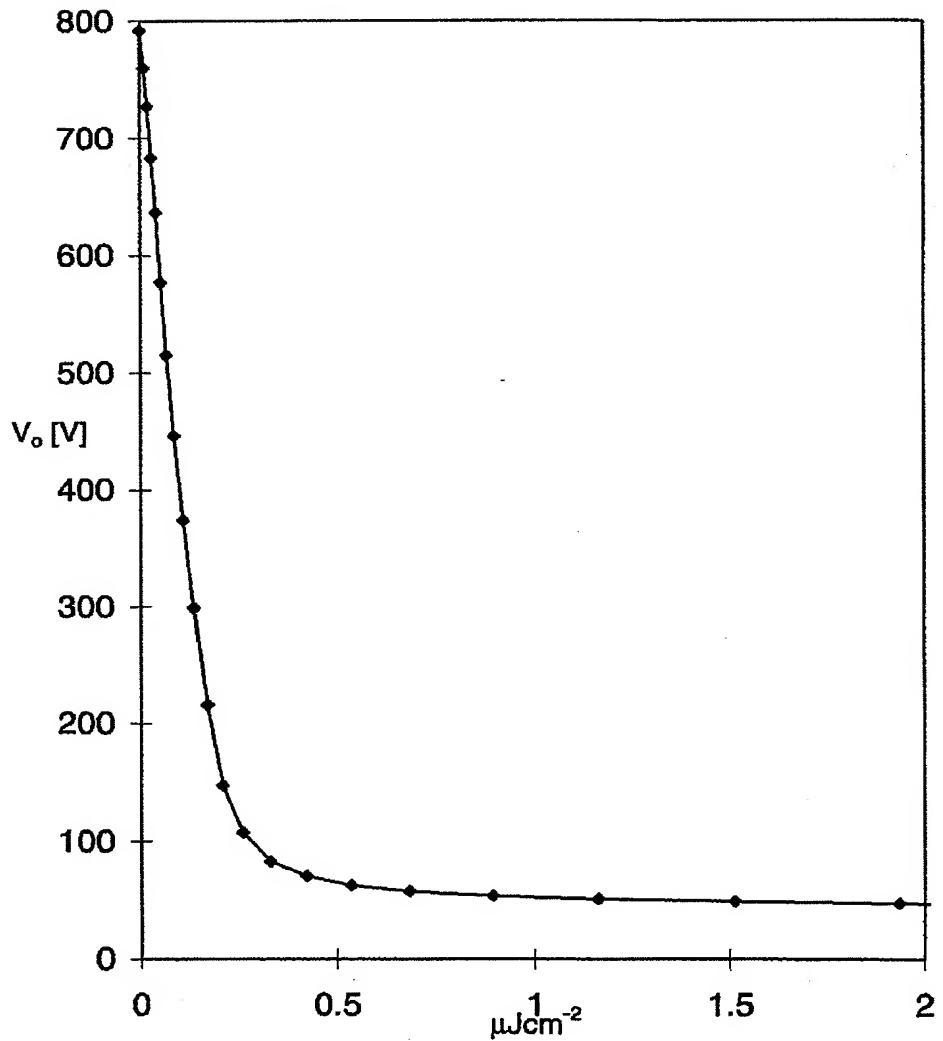
図4は、 V_r 対CTL中のCTM濃度のプロットである。比較を本発明のポリマーCTMに関する曲線とTPDとの間で行う。この図の作成に用いた手順は試験法1および実験7に記載されている。

【図5】

図5は、本発明のポリマーCTMおよび（比較としての）TPDを含む各種CTLの重量損失（g）対摩擦サイクル数のプロットである。この図の作成に用いた手順は実験9に記載されている。

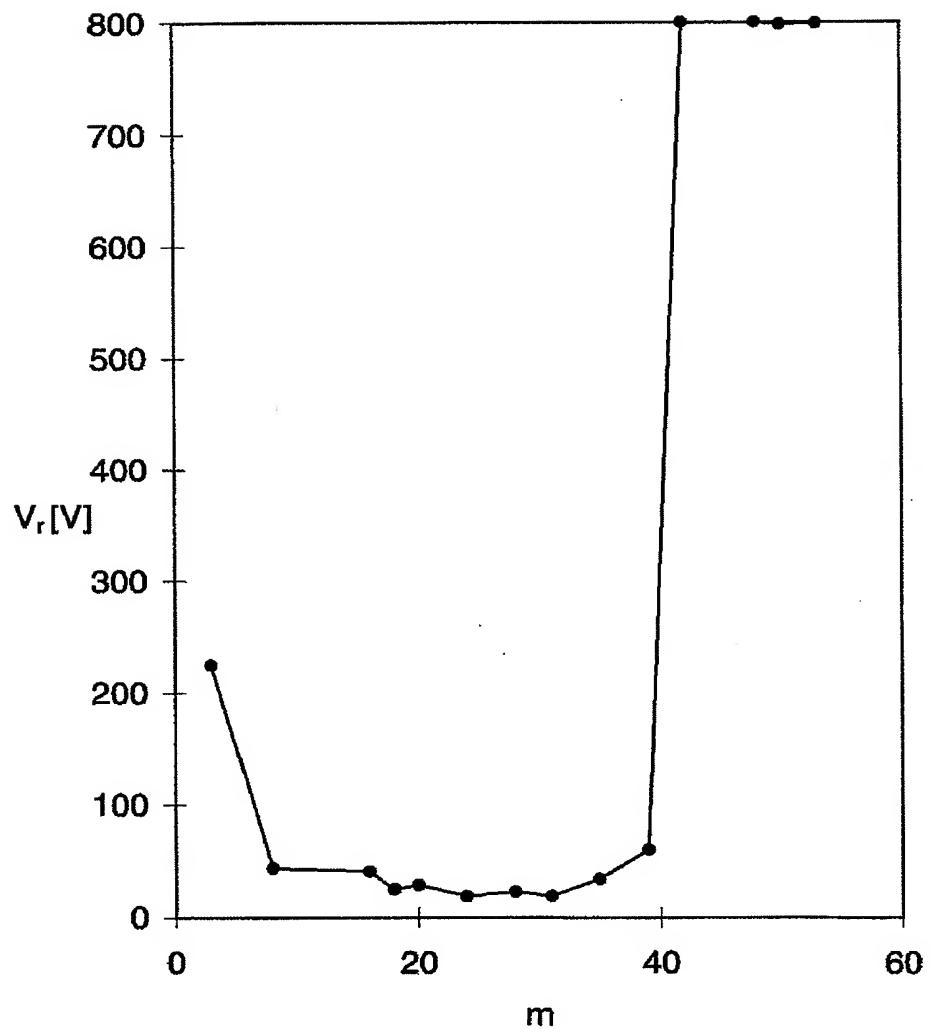
【図1】

Figure 1



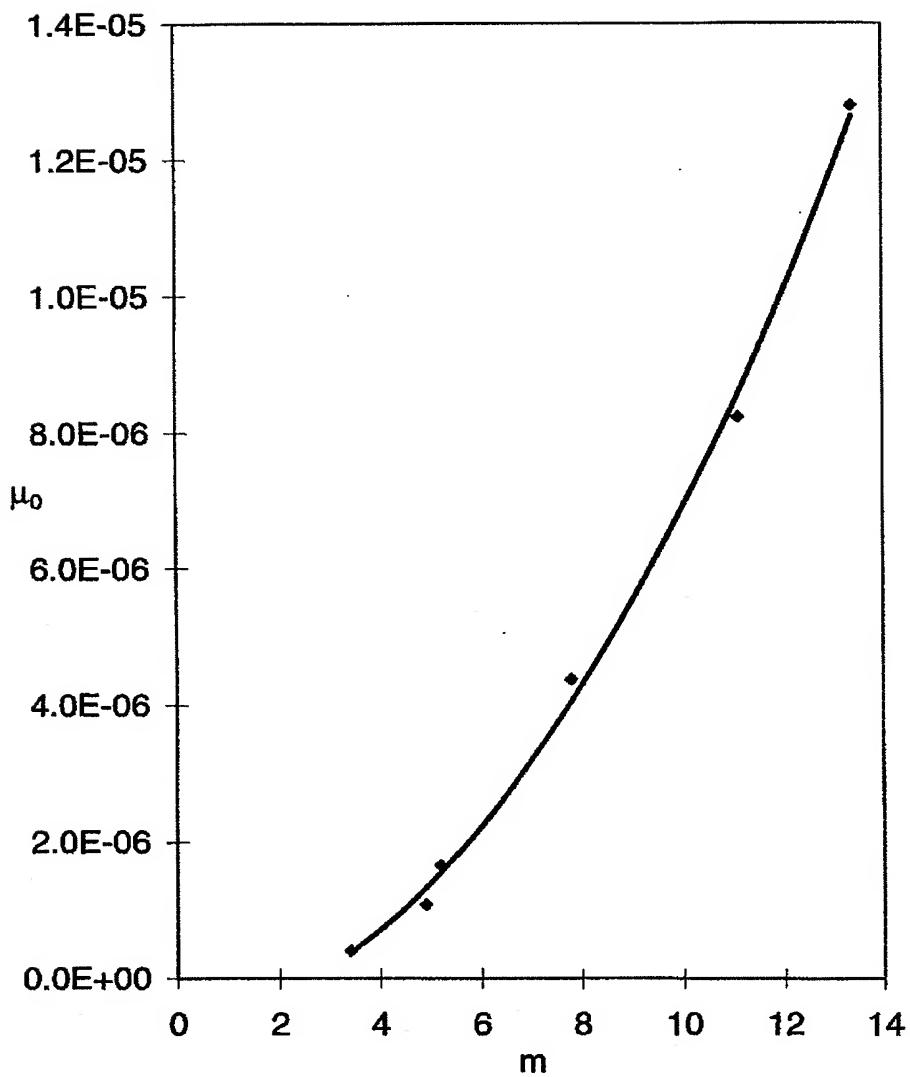
【図2】

Figure 2



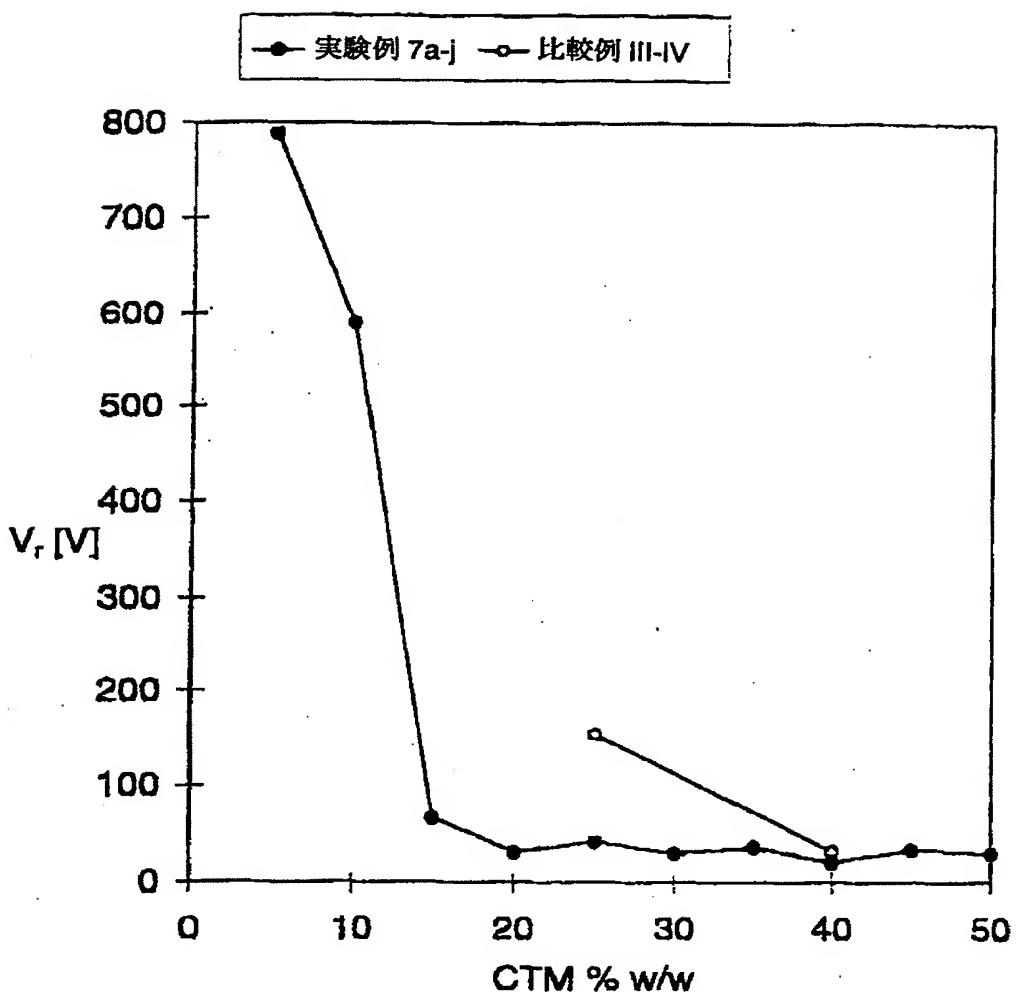
【図3】

Figure 3



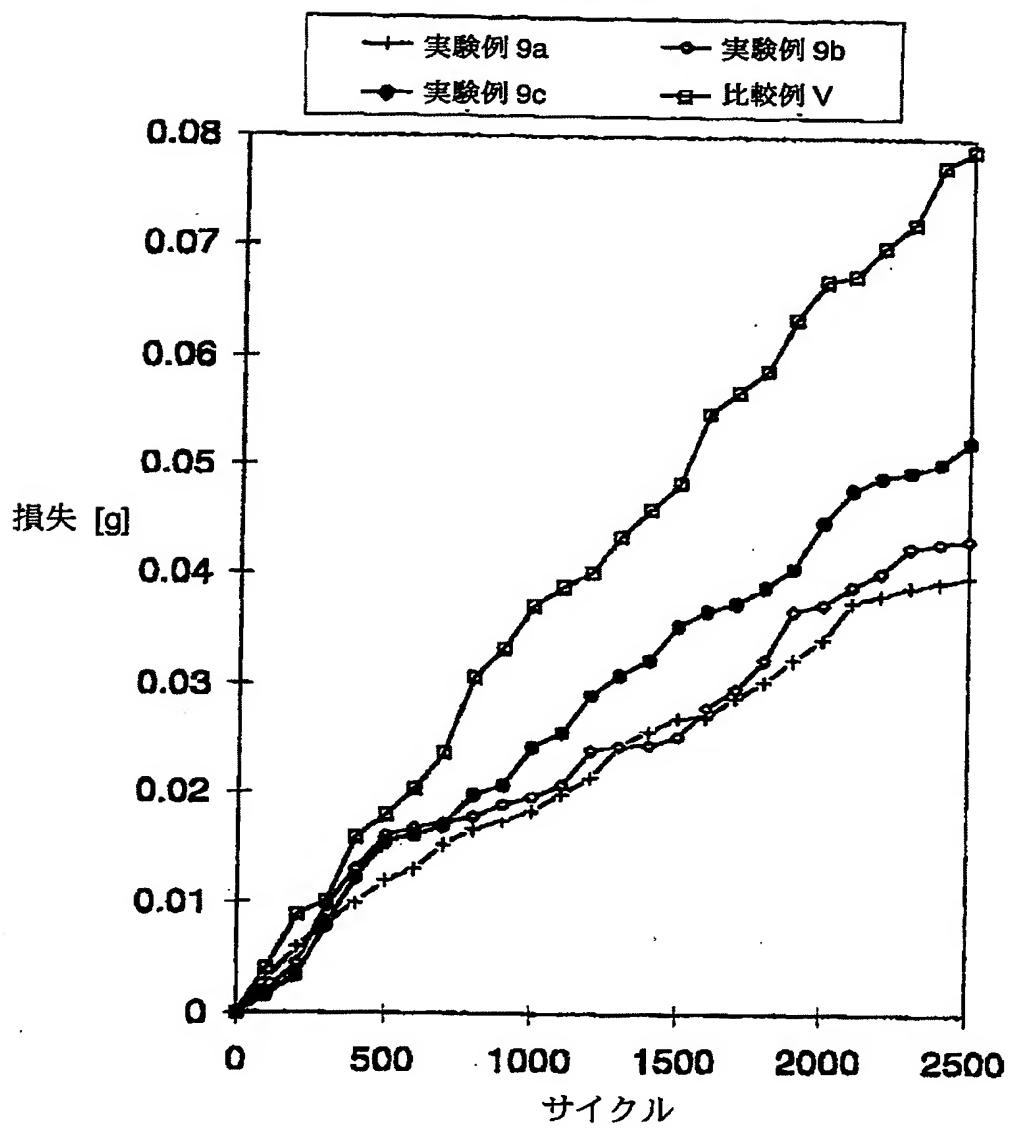
【図4】

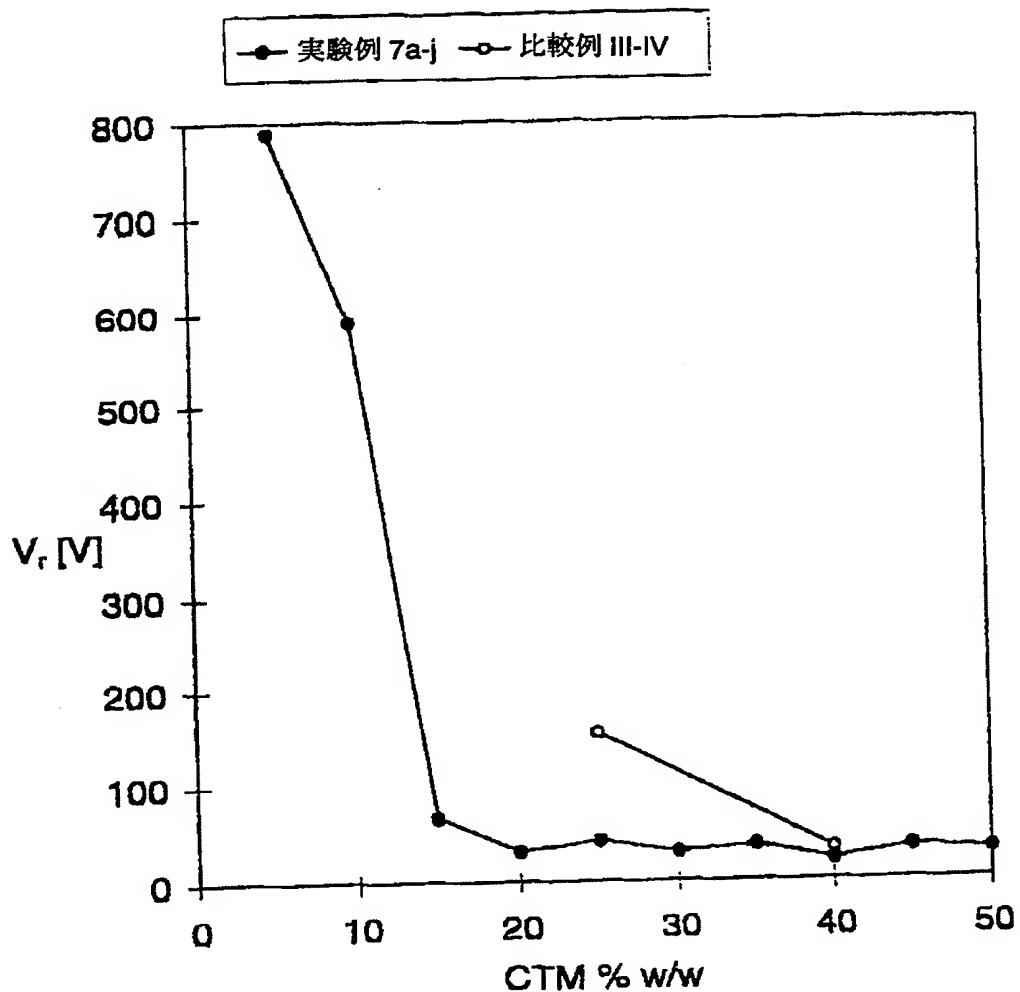
【 Figure 4 】



【図5】

【Figure 5】



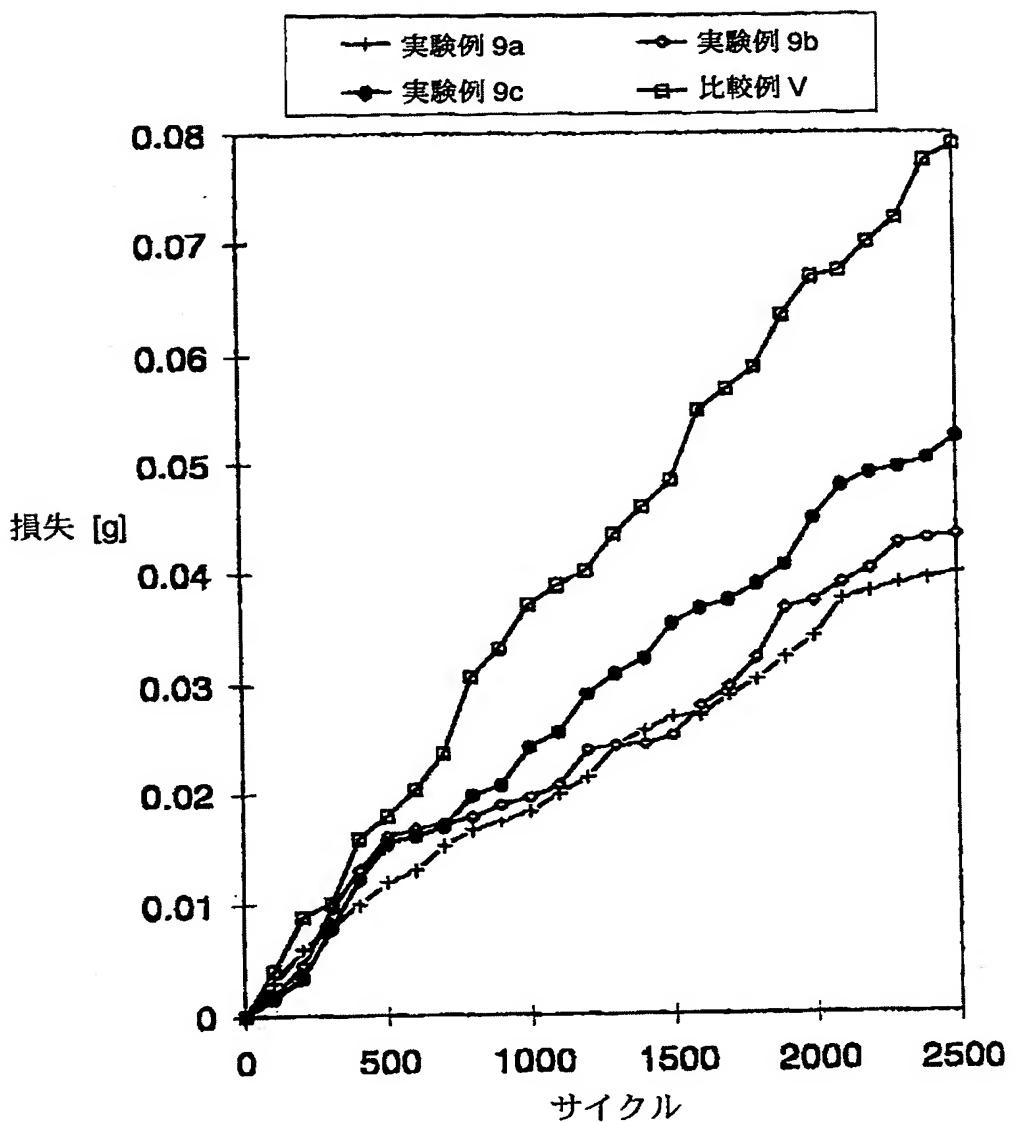
【手続補正書】**【提出日】**平成13年3月5日(2001.3.5)**【手続補正1】****【補正対象書類名】**図面**【補正対象項目名】**図4**【補正方法】**変更**【補正内容】****【図4】****【手続補正2】****【補正対象書類名】**図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																
Int. Application No PCT/GB 98/03685																
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G73/00 C08G73/02 C08G61/12 C08G79/00 C08G79/02 C08G75/00																
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G																
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)																
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 36 10 649 A (BASF AG) 1 October 1987 cited in the application</td> <td style="padding: 2px;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 024 (C-208), 2 February 1984 & JP 58 189254 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 4 November 1983 see abstract</td> <td style="padding: 2px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 506 368 A (FUJITSU LTD) 30 September 1992 cited in the application see page 3, line 8-10 see page 10, line 27 - page 11, line 1 see claims 1-17</td> <td style="padding: 2px;">1-29</td> </tr> </tbody> </table>					Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	DE 36 10 649 A (BASF AG) 1 October 1987 cited in the application	1-5	A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 024 (C-208), 2 February 1984 & JP 58 189254 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 4 November 1983 see abstract	1-4	A	EP 0 506 368 A (FUJITSU LTD) 30 September 1992 cited in the application see page 3, line 8-10 see page 10, line 27 - page 11, line 1 see claims 1-17	1-29
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
A	DE 36 10 649 A (BASF AG) 1 October 1987 cited in the application	1-5														
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 024 (C-208), 2 February 1984 & JP 58 189254 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 4 November 1983 see abstract	1-4														
A	EP 0 506 368 A (FUJITSU LTD) 30 September 1992 cited in the application see page 3, line 8-10 see page 10, line 27 - page 11, line 1 see claims 1-17	1-29														
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority (claims) or which is cited to question the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report														
4 February 1999		16/02/1999														
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer														
European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Glanddier, A														

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/GB 98/03685	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
DE 3610649 A	01-10-1987	NONE			
EP 0506368 A	30-09-1992	JP	2755272 B	20-05-1998	
		JP	4296729 A	21-10-1992	
		JP	5080370 A	02-04-1993	
		US	5444811 A	22-08-1995	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード(参考)
G 03 G 5/07	103	G 03 G 5/07	103
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	A
33/22		33/22	B
			D

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE,
LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM
, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR
, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ
, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 リーミング, スティーブン・ウィリアム
イギリス国マン彻スター エム9・8ズ
イーエス, ブラックリー, ピー・オー・ボ
ックス 42, ヘクサゴン・ハウス

(72) 発明者 モーガン, ジョン・ディラン
イギリス国マン彻スター エム9・8ズ
イーエス, ブラックリー, ピー・オー・ボ
ックス 42, ヘクサゴン・ハウス

(72) 発明者 トーマス, マーク
イギリス国リバプール エル25・9キュー
ティー, ハンツ・クロス, ユー・トウリ
ー・ロード 28

F ターム(参考) 2H068 AA13 AA20 BB02 BB07 BB10
BB23 BB28 BB29 BB40 BB44
BB49 BB50 BB55
3K007 AB18 DA00 DB03 EB00 FA01
FA03
4J030 BA03 BA49 BB45 BD01 BF01
BF13 BG05 BG06 BG18
4J043 PA02 PA13 PB23 PC136
PC146 PC166 QB01 QB64
SA05 SA42 SA43 SA47 SA52
SA54 SA72 SB01 SB02 UA131
UB211 VA021 VA041 XA03
XA16 XB05 XB12 XB15 XB16
XB17 XB20 ZA44 ZA45 ZA51
ZB47